

ỨNG DỤNG CHIẾT ĐIỂM MÙ SỬ DỤNG 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOL VÀ TRITON X-100 PHÂN TÍCH DẠNG MANGAN TRONG MẪU CHÈ

Đến tòa soạn 25-12-2019

Lê Sỹ Bình

Trường Đại học Tây Bắc

Đào Văn Bảy

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Vũ Đức Lợi

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMARY

APPLICATION OF CLOUD POINT EXTRACTION USE 1- (2-PYRIDYLAZO) -2-NAPHTHOL AND TRITON X-100 SPECIATION ANALYSIS OF MANGANESE IN TEA SAMPLES

A simple, rapid, inexpensive, and nonpolluting cloud point extraction (CPE) technique has been improved for the preconcentration and determination of species manganese in tea infusion. The optimization step was performed involving the following variables: pH, concentration of 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) and Triton X-100 (TX-100), incubation temperature, incubation time and ionic strength (with concentration NaCl). Under the optimized conditions, enrichment factor of 8,3 was achieved leading to limit of detection and limit of quantitation of 0.0308 and 0.0935 ppm, respectively. In tea infusion, flavonoid bound Mn(II) and weakly complexed Mn(II) occupy for 6,05 – 15,3%, 84,7 – 93,95% respectively.

Keywords: *Cloud point extraction, Manganese, PAN, Triton X-100, Tea Samples*

1. MỞ ĐẦU

Uống chè có tác dụng ngăn ngừa các bệnh về tim mạch, cao huyết áp và ung thư. Hợp chất catechin trong chè được cho có tác dụng ức chế sự sinh sản của gốc tự do (free radical) trong thành động mạch cũng như chống lại sự hình thành những cục máu đông [0,0].

Chè có thành phần hóa học phức tạp, chứa trên 2000 các chất. Ngoài các thành phần hữu cơ, trong chè chứa nhiều ion kim loại tồn tại ở dạng liên kết với hợp chất hữu cơ và dạng vô cơ như: Ca, K, Mg, Na, Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb, As, Mo, Al và một số kim loại khác [0,0].

Để tách dạng ion kim loại có thể dùng một số phương pháp tách chiết như: chiết lỏng - lỏng

(LLE), chiết pha rắn (SPE), Chiết điểm mù (CPE), sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Phương pháp chiết lỏng - lỏng sử dụng lượng lớn dung môi hữu cơ, dẫn đến giá thành phân tích cao và gây ô nhiễm môi trường. Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao phải chi phí đắt để mua thiết bị. Phương pháp chiết điểm mù (Cloud Point Extraction: CPE) có ưu điểm tiến hành đơn giản, tiết kiệm chi phí trong phân tích và bảo vệ môi trường vì chỉ cần sử dụng lượng rất ít chất hoạt động bề mặt.

Chiết điểm mù, là một kỹ thuật tách và làm giàu hiệu quả, những nghiên cứu đầu tiên đã được Watanabe và cộng sự tiến hành vào những năm 1980 [0,0,0,0]. Phương pháp CPE – FAAS phân tích Mn sử dụng chất tạo phức

PAN đã được nghiên cứu [0, 0]. Chiết điểm mù nổi bật với những ưu điểm như: hiệu suất thu hồi cao, hệ số làm giàu lớn. Mặt khác, sự kết hợp đơn giản với quang phổ hấp thụ nguyên tử, sắc ký, và phân tích điện hóa cho phép sử dụng chiết điểm mù cho việc xây dựng phương pháp phân tích có độ nhạy cao và thuận tiện [0].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và dụng cụ

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ZEEnit 700 hãng Analytikjena được bố chính nền bằng đèn deuterium và nguồn phát tia đơn sắc là đèn catot rỗng Mn.

Tủ sấy Model: UNB 400 hãng Memmert dùng để sấy lá chè.

Máy nghiền mẫu A11 basic (IKA, Đức) được dùng để nghiền mẫu lá chè.

Cân phân tích XT 220A hãng Precisa với độ chính xác $\pm 0,0001$ g.

Máy đo pH model HI 2211 hãng Hanna dùng để chuẩn các giá trị pH của các dung dịch đệm. Bể ổn Nhiệt WNB14 hãng Memmert dùng để ủ mẫu trong quá trình CPE.

Máy lắc Vortex ZX3 hãng Velp dùng để đồng nhất mẫu.

Micropipet các loại 2-20 μ l, 20-200 μ l, 100-1000 μ l, 1000-5000 μ l hãng Jencons.

Dụng cụ thủy tinh được làm sạch bằng cách ngâm 24 giờ trong dung dịch HNO₃ 10%.

2.2. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng là loại tinh khiết phân tích, không chứa mangan. Chất tạo phức 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) của hãng Macron Fine Chemicals (Mỹ) và chất hoạt động bề mặt Triton X-100 của hãng Merck (Đức). Dung dịch PAN 2.10⁻³M được khi pha PAN trong dung môi axeton. Chuẩn bị dung dịch Triton X-100 4% (v/v) bằng cách hòa tan 4 ml Triton X-100 trong nước và định mức đến 100ml. Các dung dịch Mn, Na, K, Mg, Ca, Zn, Ni, Cu, Fe, Al, Cr, Pb, Cd 1000 mg/L, HNO₃ 65%, HClO₄ 70-72% của hãng Merck (Đức).

2.3. Thu mẫu chè

Mẫu chè được thu hái tại sáu địa điểm thuộc xã Tà Xùa là vùng nguyên liệu chính của huyện Bắc Yên tỉnh Sơn La. Mẫu chè được thu vào tháng 01/2019. Lá chè được hái tại khắp đôi

chè, sau đó trộn đều và lấy mẫu đại diện. Dùng máy định vị GPS để định vị các điểm thu mẫu.

2.4. Chuẩn bị mẫu chè

Chuẩn bị mẫu lá chè: Lá chè xanh được rửa sạch bằng nước máy, sau đó rửa lại bằng nước cất một lần, để khô nước và sấy ở 90°C đến khối lượng không đổi (khoảng 12 giờ), mẫu lá chè khô được bảo quản trong tủ lạnh ở 4°C.

Chuẩn bị mẫu nước chè: Cân 1,0 gam lá chè khô cho vào cốc thủy tinh, thêm vào 90 ml nước cất hai lần nóng, mẫu được đun sôi 1 phút, sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng. Chuyển nước chè vào bình định mức 100 ml và định mức đến vạch, trộn đều mẫu và lọc bằng giấy lọc [0,0,0].

Bảng 1. Các mẫu chè thu hái tại xã Tà Xùa, huyện Bắc Yên, tỉnh Sơn La

Mẫu	Kí hiệu mẫu	Tọa độ, độ cao
Bản Chung Trinh 1	CT1	21°17'38N; 104°25'14E
Bản Chung Trinh2	CT2	21°17'26N; 104°25'08E
Bản Tà Xùa A	TXA	21°16'52N; 104°25'31E
Bản Tà Xùa C	TXC	21°17'06N; 104°25'57E
Bản Bẹ	BB	21°15'56N; 104°28'08E
Bản Mống Vàng	MV	21°15'56N; 104°28'08E

2.5. Vô cơ hóa xác định hàm lượng Mn tổng trong lá chè và nước chè

2.5.1. Vô cơ hóa mẫu lá chè: Cân 0,25 g chè đã nghiền nhỏ cho vào cốc thủy tinh 100 mL, thêm 5 mL dung dịch HNO₃ 65% và 5 ml HClO₄ đặc, đun nhẹ trên bếp cách cát đến khi mẫu phân hủy hết thu được muối trắng ẩm. Để nguội, hòa tan và định mức 100 mL bằng dung dịch HNO₃ 1%, lọc mẫu bằng giấy lọc bằng xanh và phân tích Mn bằng FAAS. Mẫu trắng được tiến hành tương tự, thay 0,25 g chè bằng 0,25 mL nước cất hai lần [0,0,0].

2.5.2. Vô cơ hóa mẫu nước chè: Lấy 10 mL nước chè cho vào cốc thủy tinh, đun nhẹ trên bếp cách cát đến gần cạn, thêm 2 mL dung dịch HNO₃ 65% và 2 mL HClO₄ đặc, đun nhẹ

trên bếp cách cát đến khi mẫu phân hủy hết thu được muối trắng ẩm. Hòa tan và định mức bằng dung dịch HNO_3 1% đến 10 mL, lọc mẫu bằng giấy lọc. Mẫu trắng được tiến hành tương tự, thay 10 mL nước chè bằng 10 mL nước cất [0].

2.6. Xác định dạng Mn trong nước chè sử dụng kỹ thuật chiết điểm mù (CPE)

2.6.1. Xác định tổng Mn trong nước chè

Lấy 1,0 mL nước chè vào ống ly tâm thủy tinh 10 mL, thêm 1,0 mL PAN $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ và 1,0 mL TX-100 4% (v/v), sau đó thêm 2,0 mL đệm pH 10 (borat) và 1,0 mL NaCl 5%, cuối cùng dung dịch được pha loãng tới 10 mL bằng nước cất. Dung dịch phân tích được ủ ở 90°C trong bể ổn nhiệt 50 phút. Sau đó ly tâm 10 phút ở 3500 vòng/phút, ngâm vào nước đá 10 phút, tách bỏ pha nước để thu được pha nhót. Hòa tan pha nhót bằng 1,0 mL dung dịch HNO_3 1%, đồng nhất mẫu bằng máy lắc. Phân tích hàm lượng Mn tổng trong nước chè bằng FAAS. Mẫu trắng được tiến hành tương tự thay 1,0 mL nước chè bằng 1,0 mL nước cất.

2.6.2. Xác định dạng Mn (II)- flavonoid trong nước chè

Lấy 2,0 mL nước chè, thêm 1,0 mL TX-100 4% (v/v), 1,0 mL dung dịch NaCl 5%, cuối cùng dung dịch được pha loãng tới 10 mL bằng nước cất. Các bước tiếp theo tiến hành giống như 2.6.1.

2.6.3. Xác định dạng Mn(II) - tự do và phức yếu trong nước chè

Sau khi CPE tách dạng Mn(II)-flavonoid trong nước chè, dạng Mn(II) tự do và phức yếu (phức với các ion vô cơ) vẫn còn tồn tại trong pha nước sẽ được tạo phức với PAN và chiết, làm giàu bằng TX-100. Quy trình như sau: 5,0 mL pha nước ở trên, thêm 1,0 mL dung dịch PAN $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ và 1,0 mL TX-100 4%, thêm 2,0 mL đệm pH 10 (borat), thêm 1,0 mL dung dịch NaCl 5%, định mức đến 10 mL bằng nước cất. Các bước tiếp theo tiến hành giống như 2.6.1.

2.7. Khảo sát tìm điều kiện tối ưu đối với chiết điểm mù Mn(II)

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất CPE như: pH, nồng độ PAN, nồng độ TX-100, nồng độ NaCl (lực ion), nhiệt độ ủ, thời gian ủ đã được

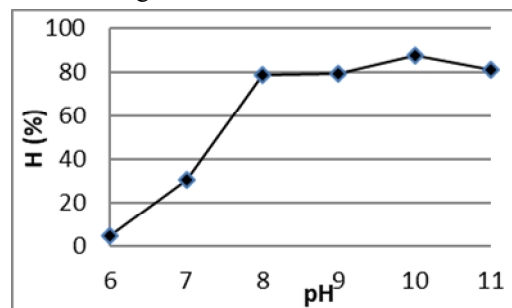
nghiên cứu. Đối với mẫu chiết, lấy 1,0 mL dung dịch Mn 2 ppm trong nước, thay đổi một yếu tố trong khi cố định các yếu tố khác. Hòa tan pha nhót của mẫu chiết bằng 1,0 mL dung dịch HNO_3 0.1M. Mẫu chuẩn được tiến hành tương tự, nhưng thay 1,0 mL dung dịch Mn 2 ppm bằng 1,0 mL nước cất, hòa tan pha nhót của mẫu chuẩn bằng 1,0 mL dung dịch Mn 2 ppm trong HNO_3 0.1M. Hiệu suất chiết bằng tỉ số độ hấp thụ của mẫu chiết và độ hấp thụ của mẫu chuẩn.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phép chiết điểm mù Mn(II)-PAN

3.1.1. Sự ảnh hưởng của pH và thể tích dung dịch đệm

Quá trình tạo phức giữa ion Mn(II)-PAN phụ thuộc vào pH. Sự ảnh hưởng của pH đã được nghiên cứu với các giá trị pH: 6 (đệm axetat), 7 (đệm photphat - borat), 8, 9, 10, 11 (đệm borat) [0]. Kết quả được chỉ ra ở Hình 1, ở giá trị pH 10 hiệu suất chiết Mn (H%) cao nhất đạt 87,6 (%). Do đó, dung dịch đệm pH 10 borat được lựa chọn để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo. Khảo sát với thể tích dung dịch pH 10 borat trong khoảng 0.25 – 3.0 mL. Kết quả thu được, thể tích dung dịch đệm tối ưu là 2,0 mL.

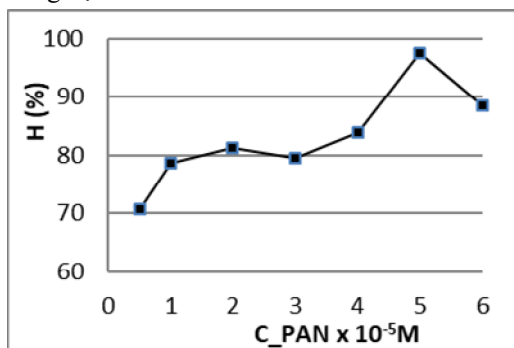


Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất chiết [Mn(II)]: 0,2 ppm, [PAN]: $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$, [TX-100]: 0,4%

3.1.2. Sự ảnh hưởng của nồng độ PAN

Khảo sát tìm nồng độ tối ưu của PAN khi cố định các yếu tố khác như: pH, nồng độ TX-100, thời gian ủ, nhiệt độ ủ. Sự ảnh hưởng của nồng độ chất tạo phức PAN đến hiệu suất chiết đã được nghiên cứu trong khoảng $5 \cdot 10^{-6}$ - $6 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Hình 2 cho thấy hiệu suất chiết phụ thuộc vào

nồng độ 8-HQ. Hiệu suất chiết cao nhất tại nồng độ PAN 5.10^{-5} M.

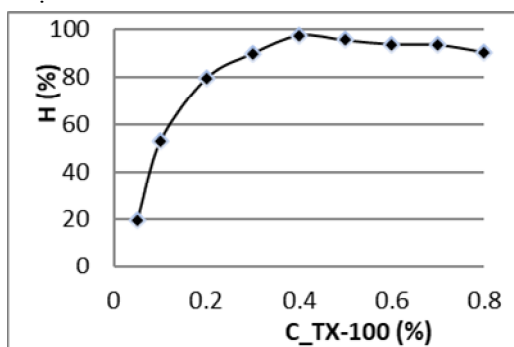


Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ 8-HQ đến hiệu suất CPE Mn(II)

[Mn(II)]: 0,2 ppm, pH 10, [TX-100]: 0,4%(v/v)

3.1.3. Sự ảnh hưởng của nồng độ TX-100

Hiệu suất chiết điểm mù phụ thuộc vào nồng độ Triton X-100. Khi nồng độ chất hoạt động bề mặt TX-100 thấp sẽ không hòa tan hết phức. Khi nồng độ TX-100 cao sẽ làm tăng độ nhớt, do đó làm giảm tín hiệu phân tích. Khảo sát với khoảng nồng độ TX-100 từ 0,05 % đến 0,8 %. Quá trình chiết đảm bảo định lượng ở nồng độ TX-100 $\geq 0,2\%$, cao nhất tại 0,4%. Nên, nồng độ TX-100 0,4% được lựa chọn là nồng độ chất hoạt động bề mặt tối ưu. Kết quả được chỉ ra ở hình 3.



Hình 3. Sự ảnh hưởng của nồng độ TX-100 đến hiệu suất CPE Mn(II)

[Mn(II)]: 0,2 ppm, pH 10, [PAN]: 4.10^{-4} M

3.1.4. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ chiết, thời gian chiết và lực ion

Nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất chiết điểm mù. Khi nhiệt độ thấp, quá trình tạo mixen keo và tách pha không thuận lợi. Khi nhiệt độ quá cao dẫn đến hiện tượng dung dịch

mẫu bị sôi, do đó cũng ảnh hưởng đến quá trình tách pha. Sự phụ thuộc của hiệu suất chiết vào nhiệt độ đã được khảo sát trong khoảng nhiệt độ từ 70°C đến 95°C. Tại nhiệt độ 90°C hiệu suất chiết đạt cao nhất. Thời gian chiết đã được nghiên cứu trong khoảng từ 10 - 80 phút. Tại thời gian 50 phút, hiệu suất chiết cao nhất đạt 91,2%.

Lực ion ảnh hưởng đến quá trình tạo mixen keo. Trong nghiên cứu này, dùng NaCl để điều chỉnh lực ion. Khoảng nồng độ NaCl từ 0 - 0,5% đã được khảo sát. Giá trị nồng độ NaCl tối ưu là 0,5%.

3.2. Khảo sát sự xen lẫn của các cation khác

Một số cation có khả năng tạo phức với PAN và bị chiết vào pha chất hoạt động bề mặt, do đó có thể gây ảnh hưởng đến quá trình chiết của Mn(II). Sự phụ thuộc của hiệu suất chiết Mn(II) vào nồng độ của các cation Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy các cation không có khả năng tạo phức với PAN như Mg^{2+} , Ca^{2+} ở nồng độ lớn (1000 ppm) nhưng ảnh hưởng không đáng kể đến hiệu suất chiết Mn(II), những cation có khả năng tạo phức với PAN ở tỉ số nồng độ: $[M^{n+}]/[Mn^{2+}] = 50$ ít xen lẫn đến chiết điểm mù Mn(II).

3.3. Đặc điểm phân tích

Dựng đường chuẩn CPE Mn(II) trong khoảng nồng độ 0,1- 5,0 ppm với điều kiện tối ưu. phương trình đường chuẩn: $Abs = 0,0548.C_{Mn} + 0,0034$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,997$. LOD và LOQ được xác định bằng cách tiến hành song song 18 dung dịch chứa 0,05 μg Mn(II) trong 10 mL. Dùng đường chuẩn đã xây dựng được để đo độ hấp thụ Mn, độ lệch chuẩn SD = 0.000513, tính được LOD và LOQ lần lượt là 0.0308 ppm và 0.0935 ppm. Hệ số làm giàu được tính bằng tỉ số giữa độ dốc của đường chuẩn sử dụng chiết điểm mù và không sử dụng chiết điểm mù [0]. Phương trình đường chuẩn không sử dụng chiết điểm mù là $Abs = 0,0066.C_{Mn} + 0,0011$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,998$. Hệ số làm giàu tính được là 8,3.

3.4. Phân tích mẫu chè

Sử dụng phương pháp vô cơ hóa ướt và FAAS xác định hàm lượng Mn trong lá chè và nước chè, kết quả được chỉ ra trong bảng 3. Mẫu chè thu hái tại bản Mống Vàng có hàm lượng Mn cao nhất là 877 mg/kg. Mẫu chè thu hái tại bản Tà Xùa A có hàm lượng Mn thấp nhất là 513 mg/kg. Hàm lượng Mn trong các mẫu chè thu hái tại 6 địa điểm của xã Tà Xùa chênh lệch nhau không quá nhiều có thể do thành phần hóa học trong đất trồng chè của các điểm này tương đương nhau.

Phần trăm Mn chiết trong nước chè trong 5 phút, 15 phút và 30 phút lần lượt là 17,0 - 33,7%, 24,2 - 54,0% và 32,0 - 56,6%. Khi tăng thời gian chiết từ 5 phút lên 15 phút thì hàm lượng Mn chiết vào nước chè tăng lên. Khi tăng thời gian chiết từ 15 phút lên 30 phút thì

hàm lượng Mn chiết tăng không đáng kể vì hàm lượng Mn bị chiết đã đạt đến giá trị giới hạn.

So sánh hàm lượng Mn trong lá chè và nước chè trong nghiên cứu này với một số nghiên cứu khác thu được kết quả được trình bày trong bảng 4.

Bảng 3. Hàm lượng Mn tổng trong lá chè, hàm lượng Mn trong nước chè theo thời gian

Mẫu	Tổng Mn trong lá chè (mg/kg)	Mn trong nước chè					
		5 phút		15 phút		30 phút	
		Mn chiết (mg/kg)	Tỷ lệ chiết (%)	Mn chiết (mg/kg)	Tỷ lệ chiết (%)	Mn chiết (mg/kg)	Tỷ lệ chiết (%)
CT1	801	136	17.0	360	44.9	347	43.3
CT2	602	184	30.6	325	54.0	341	56,6
TXA	513	173	33.7	244	47.6	238	46.4
TXC	625	155	24.8	192	30.7	185	29.6
BB	612	149	24.3	148	24.2	196	32.0
MV	877	168	19.2	339	38.7	345	39.3

Ghi chú: n = 3 lần thí nghiệm, độ tin cậy 95%.

Bảng 4. Hàm lượng Mn trong mẫu chè của một số nghiên cứu

Mẫu chè	Mn trong lá chè (mg/kg)	Mn trong nước chè		Tham khảo
		Thời gian	Hàm lượng Mn (mg/kg)	
01 mẫu Vietnam Chè ngon So, Tam Đường, Lai Châu, Việt Nam	943	Đun sôi 5 phút	197	17
		Đun sôi 60 phút	423	
		Đun sôi 24h	489	
8 mẫu chè xanh Mộc Châu, Sơn La, Việt Nam	192 - 1169	Đun tới sôi	90,3 - 571	13
10 mẫu chè xanh tỉnh Yên Bái, Việt Nam	478 - 2149	-	-	18

9 mẫu chè xanh tỉnh Tuyên Quang, Việt Nam	409 - 1127	-	-	18
10 mẫu chè xanh tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam	694 – 1424	Đun tới sôi	179 - 413	14
10 mẫu chè tiêu thụ tại Ba Lan	277 - 860	Đun sôi 3 – 7 phút	60 - 136	19
6 mẫu chè xanh tại xã Tà Xùa, huyện Bắc Yên, tỉnh Sơn La, Việt Nam	513 - 877	Đun sôi 5, 15, 30 phút	136 - 360	Nghiên cứu này

Ứng dụng phương pháp CPE-FAAS xác định hàm lượng Mn tổng chiết, hàm lượng dạng Mn(II)-flavonoid (dạng Mn liên kết hữu cơ) và dạng Mn(II) - tự do, phức yếu trong các mẫu nước chè. Kết quả được trình bày trong bảng 5. Từ kết quả ở bảng 4 và bảng 5 nhận thấy hàm lượng Mn tổng chiết trong nước chè xác định bằng phương pháp vô cơ hóa ướt và phương pháp CPE cho kết quả phù hợp nhau. Trong nước chè Tà Xùa, hàm lượng dạng Mn liên kết với flavonoid chiếm 6,05 - 15,3%, còn lại dạng Mn tự do và phức yếu chiếm đa số.

Các tác giả Lê Sỹ Bình, Đào Văn Bảy và Vũ Đức Lợi sử dụng phương pháp CPE xác định dạng Mn trong 8 mẫu chè huyện Mộc Châu, tỉnh Sơn La. Hàm lượng Mn(II) - flavonoid trong nước chè chiếm 8 - 35%, dạng Mn - tự do và phức yếu chiếm 65 -92%. Nguyễn Thị Hiền và cộng sự đã ứng dụng phương pháp

CPE - FAAS để xác định dạng Mn trong nước chè đối với hai mẫu chè tại tỉnh Thái Nguyên. Hàm lượng dạng Mn(II)-flavonoid trong nước chè chiếm gần 4,8%, hàm lượng dạng Mn(II) tự do và phức yếu chiếm gần 95% [0]. S. Yalçın và cộng sự ứng dụng phương pháp CPE – FAAS phân tích một số mẫu chè tại Thổ Nhĩ Kỳ, dạng Mn(II)-flavonoid trong nước chè từ 10,3 µg/g đến 18,6 µg/g (chiếm 5%) còn dạng Mn(II) tự do và phức yếu từ 213 µg/g đến 364 µg/g (chiếm 95%) [0]. Yüksel Özdemir và cộng sự đã phân tích dạng Mn trong nước chè của một số mẫu chè Thổ Nhĩ Kỳ sử dụng phương pháp đồng kết tủa, hàm lượng Mn tổng chiết trong nước chè trong khoảng 337 – 637 mg/kg chiếm 30% tổng Mn trong lá chè. Dạng Mn liên kết hữu cơ trong hai mẫu chè lần lượt bằng $14,7 \pm 9.8$ mg/kg (chiếm 3,49%) và $38,0 \pm 8,2$ (chiếm 10,38%) [0].

Bảng 5. CPE-FAAS phân tích dạng Mn trong nước chè

Mẫu	Thời gian (phút)	Mn – flavonoid (mg/kg)	Mn – tự do, phức yếu (mg/kg)	CPE tổng Mn	% Mn - flavonoid
CT1	5	16.0	123	139	11.5
	15	25.3	340	365	6.93
	30	20.8	323	344	6.05
CT2	5	14.8	166	181	8.18
	15	32.9	291	324	10.2
	30	28.7	310	339	8,47
TXA	5	26.2	145	171	15.3
	15	25.1	215	240	10.5
	30	22.8	216	239	9.54
TXC	5	16.1	142	158	10.2
	15	13.2	181	194	6.80

	30	17.9	170	188	9.52
BB	5	22.0	129	159	13.8
	15	16.1	131	147	11.0
	30	25.1	166	191	13.1
MV	5	23.0	143	166	13.9
	15	29.4	308	337	8.72
	30	34.4	312	346	9.94

Ghi chú: n = 3 lần thí nghiệm, độ tin cậy 95%.

4. KẾT LUẬN

Chiết điểm mù Mn(II) với thuốc thử PAN và chất hoạt động bề mặt Triton X-100 đã được nghiên cứu. Đã nghiên cứu tối ưu các điều kiện chiết điểm mù Mn(II) như: pH, nồng độ PAN, nồng độ TX-100, sự xen lẫn của các ion khác, thời gian chiết, nhiệt độ chiết, lực ion. Hiệu suất chiết cao nhất đạt 97,5%, đảm bảo theo yêu cầu của AOAC [0]. Đã xây dựng đường chuẩn chiết điểm mù Mn(II) trong khoảng nồng độ từ 0.1 – 5.0 ppm với $R^2 = 0,997$. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) lần lượt là 0.0398 mppm và 0.0935 ppm và hệ số làm giàu của phương pháp là 8,3. Đã sử dụng phương pháp vô cơ hóa - FAAS phân tích hàm lượng mangan trong lá chè và nước chè của 6 mẫu chè thu hái tại xã Tà Xùa, huyện Bắc Yên, tỉnh Sơn La. Ứng dụng phương pháp CPE – FAAS phân tích dạng Mn(II) tổng chiết, dạng Mn(II)-flavonoid và dạng Mn(II) – tự do và phức yếu trong các mẫu nước chè. Trong nước chè, hàm lượng dạng Mn(II)-flavonoid ứng với thời gian chiết 5 phút, 15 phút và 30 phút lần lượt là: 8,18 – 15,3% , 6,80 – 11,0% và 6,05 - 13,1%, còn lại là dạng Mn(II) – tự do và phức yếu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Aleksander Yashin, Yakov Yashin and Boris Nemzer (2013), American Journal of Biomedical Sciences, Vol. 5(4), p. 226-241.
- Zong-mao Chen, Zhi Lin (2015), Journal of Zhejiang University-Science B, Vol. 16(2), p. 87-102.
- Justyna Brzezicha-Cirocka, Małgorzata Grembecka, Piotr Szefer (2016), Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 188 : 183.
- Lydia Ferrara, Domenico Montesano, Alfonso Senatore (2001), Il Farmaco, Vol. 56, p. 397- 401.
- H. Watanabe, H. Tanaka (1978), Talanta, Vol. 25, p.585–589.
- H. Watanabe, T. Kamidate, S. Kawamorita, K. Haraguchi, and M. Miyajima (1987), Analytical Sciences, Vol. 3 (5), p. 433–436.
- T. Saitoh, Y. Kimura, T. Kamidate, H. Watanabe, K. Haraguchi (1989), Analytical Sciences, Vol. 5 (5), p.577–581.
- H. Watanabe, T. Saitoh, T. Kamidate, K. Haraguchi (1992), Microchimica Acta, Vol. 106 (1 - 2), p.83–90.
- Alireza Rezaie Rod, Shahin Borhani, Farzaneh Shemirani (2006), European Food Research and Technology, Vol. 223: p. 649–653.
- V.O. Doroschuk, S.O. Lelyushok, V.B. Ishchenko, S.A. Kulichenko (2004), Talanta, Vol. 64 (4), p.853–856.
- K. Pytlakowska, V. Kozik, M. Dabioch (2013), Talanta, Vol. 110, p.202–228.
- S. Yalçın, H. Filik, and R. Apak (2012), Journal of Analytical Chemistry, Vol. 67 (1), p. 47–55.
- Lê Sỹ Bình, Vũ Đức Lợi, Đào Văn Bảy (2019), Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 24 (2), tr. 31-37.
- Nguyễn Thị Hiên, Lưu Thị Nguyệt Minh, Vũ Đức Lợi, Dương Tuấn Hưng, Lê Sỹ Bình (2014), Tạp chí Hóa học, Tập 52 (6A), Tr. 88-92.
- Viện Tiêu chuẩn Chất lượng Việt Nam (1986), TCVN 4320-1986
- L. B. Conceição, and Sérgio L. C. Ferreira (2006), Microchim Acta, Vol. 154, p.149–152.

17. Street R., Száková J., Drábek O., Mládková L. (2006): Czech J. Food Sci, Vol.24 (2), p. 62–71.
18. Nguyen Thi Thao, Tran Thi Mai (2017), Vietnam Journal of Science and Technology, Vol. 55 (5A), p. 143-150.
19. L. Polechoska, M. Dambiec, A. Klink, A. Rudecki (2015), Journal of food and drug analysis, Vol. 23 (3), p. 486 -492.
20. Yüksel Özdemir, Şefef Güçer (1998), Food Chemistry, Vol. 61 (3), p. 313–317.
21. The Association of Official Analytical Chemists (2016), AOAC Official Methods of Analysis: Guidelines for Standard Method Performance Requirements.

CHẾ TẠO THAN HOẠT TÍNH TỪ VỎ CÂY CHÙM NGÂY.... (Tiếp theo tr.176)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. Sumathi and G. Alagumuthu “Kinetics and thermodynamics of methylene blue Adsorption Studies for Arsenic Removal Using Activated *Moringa oleifera*”, *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Chemical Engineering*, **2014**, Article ID 430417, 6pages<http://dx.doi.org/10.1155/2014/430417>.
2. Wombo, Itodo A, Wuana and Charles O Oseghale1, “Adsorptive Potential of Acid Modified *Moringa Oleifera* Wastes for Tannery Effluent Decontamination”, *Journal of Chemistry: Education Research and Practice*, **2018**, Volume 2, Issue 1, pp 1 - 8.
3. Olugbenga Solomon Bello1, Kayode Adesina Adegoke1, Opeyemi Omowumi Akinyunni, “Preparation and characterization of a novel adsorbent from *Moringa oleifera* leaf”, *Appl Water Sci*, **2015**, DOI 10.1007/s13201-015-0345-4.
4. Haq Nawaz Bhatti, Beenish Mumtaz, Muhammad Asif Hanif, Raziya Nadeem “Removal of Zn(II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* Lam. (horseradish tree biomass)”, *Process Biochemistry*, **2007**, vol 42, pp 547-553.
5. Olugbenga Solomon Bello, Bukola Morenike Lasisi, Olamide Joshua Adigun & Vunain Ephraim. “Scavenging Rhodamine B dye using *moringa oleifera* seed pod”. *Chemical Speciation & Bioavailability*, **2017**, Vol 29, No1, pp 120-134.
6. MubeenaAkhtar, S.Moosa, Hasany, M.I.Bhanger, ShahidIqbal, “Sorption potential of *Moringa oleifera* pods for the removal of organic pollutants from aqueous solution”, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, Volume 141, No 3, 22, pp 546-556.
7. Nor Salmi Abdullah1, Mohd Hazwan Hussin, Syazrin Syima Sharifuddin and Muhammad Azroie Mohamed Yusof “Preparation and characterization of activated carbon from *Moringa Oleifera* Seed pod ”, *Sci.Int.(Lahore)*, **2017**, 29(1), pp7-11.