

# Ứng dụng kỹ thuật chiết pha rắn và phương pháp phân tích hóa lý hiện đại để xác định và đánh giá hàm lượng một số ion kim loại nặng trong mẫu nước

Phạm Hồng Quân

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên  
Khoa Hóa học  
Chuyên ngành: Hóa Phân tích; Mã số: 62  
44 29 01  
Người hướng dẫn: PGS. TS. Nguyễn  
Xuân Trung  
Năm bảo vệ: 2011

**Abstract.** Nghiên cứu chế tạo vật liệu chiết pha rắn để tách và làm giàu lượng vết các dạng As(III), As(V) vô cơ, làm giàu lượng vết Hg(II) trong môi trường nước. Nghiên cứu xây dựng quy trình tách và làm giàu As(III), As(V) trong môi trường nước bằng vật liệu chiết pha rắn sau đó xác định bằng phương pháp HG-AAS. Nghiên cứu quy trình tách, làm giàu Hg(II) trong môi trường nước sử dụng vật liệu chiết pha rắn và xác định bằng phương pháp CV-AAS. Ứng dụng kết quả phân tích, kết hợp phương pháp phân tích thông kê đa biến đánh giá sự phân

bổ về không gian, nguồn gốc, khả năng lan truyền ô nhiễm các kim loại nặng trong môi trường nước ngầm thuộc huyện Nam Sách - Hải Dương.

**Keyword.** Hóa phân tích; Kết quả chiết pha rắn; Kim loại nặng; Môi trường nước; Phương pháp phân tích điện hóa; Phương pháp quang phổ

## **Content.**

### **PHẦN I: MỞ ĐẦU**

#### **\* *Tính cấp thiết của đề tài***

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 có chiều hướng tăng lên do các hoạt động sản xuất công nghiệp, nông nghiệp và tiêu thụ đa dạng của con người ngày một gia tăng. Một trong số những độc chất gây ô nhiễm mang độc tính cao phải kể đến các kim loại nặng như chì, cadimi, sắt, niken, coban, mangan, đồng, kẽm, crom, đặc biệt là arsen và thủy ngân đã và đang phân tán nhanh trong môi trường theo nhiều con đường khác nhau.

Tuy nhiên, một khó khăn thường gặp là hàm lượng các ion kim loại nặng trong mẫu phân tích thường thấp hơn giới hạn định lượng của các thiết bị phân tích thông thường. Chính vì vậy việc ứng dụng các kỹ thuật tách, làm giàu là hết sức cần thiết. Với nhiều ưu điểm nổi bật của kỹ thuật chiết pha rắn so với các kỹ thuật khác là độ chọn lọc, hệ số làm giàu cao, kỹ thuật tiến hành đơn giản, thuận lợi cho việc chuẩn bị mẫu ở hiện trường, dễ bảo quản trong phòng thí nghiệm, dễ tự động hóa và tương đối rẻ tiền. Điều này

cho phép ứng dụng kỹ thuật chiết pha rắn một cách hiệu quả trong các phòng thí nghiệm.

Xuất phát từ những mục tiêu trên chúng tôi đã chọn đề tài: Ứng dụng kỹ thuật chiết pha rắn và phương pháp phân tích hóa lý hiện đại để xác định và đánh giá hàm lượng một số ion kim loại nặng trong mẫu nước.

### ***Những điểm mới của luận án***

1. Điều chế được loại vật liệu mới  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$  ( $M_1$ ) và  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-dithizon}$  ( $M_2$ ) sử dụng làm pha tĩnh trong kỹ thuật chiết pha rắn làm giàu lượng vết ion kim loại nặng.

(Trong đó: SDS: Sodium dodecyl sulfate ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-O-SO}_3^-\text{Na}^+$ ), APDC: Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}_2\text{N}_2$ )).

2. Ứng dụng vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$  ( $M_1$ ) vào làm giàu As(III) và tách loại dạng As(III) khỏi As(V) trong các mẫu nước.

3. Ứng dụng vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$  ( $M_1$ ) và  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-dithizon}$  ( $M_2$ ) vào làm giàu Hg(II) trong mẫu nước.

4. Sử dụng phương pháp phân tích thống kê đa biến tìm nguồn gốc ô nhiễm, khả năng lan truyền ô nhiễm ion kim loại nặng trong môi trường nước ngầm xã Nam Tân, Nam Sách, Hải Dương.

### ***\* Bố cục của luận án***

Luận án gồm 136 trang, 75 bảng biểu, 59 hình vẽ và 125 tài liệu tham khảo. Bố cục của luận án như sau:

#### ***Phần I: Mở đầu***

#### ***Phần II: Nội dung luận án***

Chương 1: Tổng quan tài liệu

Chương 2: Thực nghiệm

Chương 3: Kết quả và thảo luận

#### ***Phần III: Kết luận***

## ***Tài liệu tham khảo***

### ***Phụ lục***

## **PHẦN II: NỘI DUNG LUẬN ÁN**

### **Chương 1. Tổng quan**

Chương 1 được trình bày trong 25 trang, trong đó giới thiệu chung về kim loại nặng: độc tố của kim loại nặng, trạng thái tự nhiên và nguồn phát tán kim loại nặng. Chúng tôi giới thiệu một số phương pháp xác định lượng vết kim loại nặng trong môi trường nước và tổng kết một số phương pháp tách và làm giàu lượng vết kim loại nặng. Tiếp đó, chúng tôi giới thiệu chung về lý thuyết chiết pha rắn làm giàu lượng vết ion kim loại nặng: Khái niệm về chiết pha rắn, cơ chế lưu giữ chất phân tích trên cột chiết pha rắn, ưu điểm của kỹ thuật chiết pha rắn so với chiết lỏng-lỏng. Cuối cùng, chúng tôi giới thiệu về phương pháp phân tích thông kê đa biến xác định nguồn gốc và phân loại đối tượng gây ô nhiễm.

### **Chương 2. Thực nghiệm**

#### **2.1. Đối tượng và mục tiêu nghiên cứu**

Nghiên cứu phát triển phương pháp phân tích lượng vết thủy ngân vô cơ, phân tích dạng As(III), As(V) vô cơ bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử sau khi làm giàu bằng kỹ thuật chiết pha rắn và phân tích lượng vết các ion đồng, chì, cadimi, kẽm, coban, niken, mangan, sắt, crom trong môi trường nước ngầm bằng phương pháp ICP-MS.

Đối tượng nghiên cứu là mẫu nước ngầm có chứa lượng vết các kim loại nặng độc hại như arsen, thủy ngân, đồng, chì, cadimi, kẽm, coban, niken, mangan, sắt, crom. Mẫu nước được lấy theo khoảng cách và độ sâu để đánh giá nguồn gốc, sự phân bố và mức độ lan truyền ô nhiễm. Ngoài ra mẫu được lấy theo mùa mưa và mùa khô để đánh giá sự biến đổi hàm lượng các kim loại nặng theo mùa.

## **2.2. Nội dung và phương pháp nghiên cứu**

### **2.2.1. Nội dung nghiên cứu**

Để đạt được các mục tiêu đề ra, luận án đã thực hiện các nội dung nghiên cứu cụ thể sau:

1. Nghiên cứu chế tạo vật liệu chiết pha rắn để tách và làm giàu lượng vết các dạng As(III), As(V) vô cơ, làm giàu lượng vết Hg(II) trong môi trường nước.

2. Nghiên cứu xây dựng quy trình tách và làm giàu As(III), As(V) trong môi trường nước bằng vật liệu chiết pha rắn sau đó xác định bằng phương pháp HG-AAS.

3. Nghiên cứu quy trình tách, làm giàu Hg(II) trong môi trường nước sử dụng vật liệu chiết pha rắn và xác định bằng phương pháp CV-AAS.

4. Ứng dụng kết quả phân tích, kết hợp phương pháp phân tích thống kê đa biến đánh giá sự phân bố về không gian, nguồn gốc, khả năng lan truyền ô nhiễm các kim loại nặng trong môi trường nước ngầm thuộc huyện Nam Sách - Hải Dương.

### **2.2.2. Phương pháp nghiên cứu**

Trong luận án, chúng tôi sử dụng các phương pháp nghiên cứu sau:

- Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc vật liệu bao gồm: Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM, phương pháp xác định diện tích bề mặt bằng thuyết hấp phụ BET, phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phương pháp xác định cỡ hạt.

- Sự hấp thu các ion As(III), As(V) trên vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$  ( $M_1$ ) và ion Hg(II) trên vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$  ( $M_1$ ) và  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-dithizon}$  ( $M_2$ ) được nghiên cứu bằng cả hai phương pháp tĩnh và phương pháp động. Để xác định hàm lượng As, chúng tôi sử dụng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa kỹ thuật hidrua hóa (HG-AAS), xác định hàm lượng thủy

ngân sử dụng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh (CV-AAS).

- Xác định hàm lượng kim loại nặng, chúng tôi sử dụng phương pháp khối phổ plasma cao tần cảm ứng ICP-MS xác định các kim loại: đồng, chì, cadimi, kẽm, coban, niken, mangan, sắt, crom.

### **2.3. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ thí nghiệm**

Trang thiết bị chính là máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA-6800, Shimadzu, Nhật Bản; máy khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS) Elan 9000, PerkinElmer. Máy quang phổ hồng ngoại, máy đo phân bố kích thước hạt, ...

Trang thiết bị phụ trợ và dụng cụ, hóa chất chủ yếu.

## **Chương 3. Kết quả và thảo luận**

### **3.1. Nghiên cứu ứng dụng phương pháp ICP-MS và HVG-AAS, CV-AAS xác định lượng vết các kim loại nặng**

#### **3.1.1. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS)**

Phương pháp ICP-MS được xem là phương pháp hiệu dụng trong việc xác định lượng vết và siêu vết các ion kim loại, nhờ hiệu quả phân tích nhanh, phân tích được nhiều nguyên tố cùng một lúc, có độ chính xác và độ lặp lại cao. Các điều kiện phân tích lượng vết các ion kim loại nặng Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb được chỉ ra trong mục 2.2.2.1. Chúng tôi tiến hành xây dựng đường chuẩn trong khoảng tuyến tính phép đo mỗi nguyên tố, tính giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng đối với mỗi nguyên tố, đánh giá độ chính xác của phép đo đối với các ion kim loại của các nguyên tố Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd thu được kết quả như sau: sai số tương đối, độ lệch chuẩn tương đối nhỏ khi phân tích các ion kim loại, phép đo các nguyên tố Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb có độ chụm (precision) cao hay phép đo có độ lặp lại tốt, độ tái lập

giữa các ngày đo của các nguyên tố Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb nhỏ hơn 7,0%. Điều này chứng tỏ phương pháp xử lý mẫu và phương pháp đo ICP – MS có độ chính xác rất cao. Như vậy hiệu suất thu hồi của toàn bộ quá trình thí nghiệm đối với việc xác định các nguyên tố Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb thấp nhất là 91,5%, chứng tỏ quá trình xử lý mẫu và phương pháp đo ICP – MS đạt kết quả tốt.

Hiệu suất thu hồi đối với As bằng 114%, chứng tỏ có ảnh hưởng của thành phần nền mẫu có chứa ion clo làm cho nồng độ As đo được cao hơn so với hàm lượng thực trong mẫu. Để khắc phục ảnh hưởng này, chúng tôi sử dụng phương pháp đo quang phổ hấp thụ nguyên tử trên hệ HG-AAS để xác định arsen trong mẫu nước ngầm. Đồng thời kết hợp kỹ thuật chiết pha rắn để tách, làm giàu và xác định các dạng As(III), As(V) vô cơ. Đối với thủy ngân, do hàm lượng thủy ngân trong mẫu nước ngầm rất nhỏ nên phương pháp ICP-MS có giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) lớn. Vì vậy, để xác định lượng vết thủy ngân trong nước ngầm chúng tôi sử dụng phương pháp CV-AAS kết hợp với kỹ thuật chiết pha rắn.

### **3.1.2. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp HVG-AAS xác định arsen và phương pháp CV-AAS xác định thủy ngân**

Chúng tôi tiến hành khảo sát khoảng nồng độ tuyến tính, xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng, đánh giá phép đo thủy ngân trên hệ CV-AAS và arsen trên hệ HG-AAS. Kết quả thu được: giới hạn phát hiện (LOD) đối với Hg là 0,03ppb, giới hạn định lượng (LOQ) là 0,11ppb, khoảng tuyến tính từ 1-22 ppb. Kết quả thu được đối với arsen: giới hạn phát hiện (LOD) là 0,04ppb, giới hạn định lượng (LOQ) là 0,15ppb, khoảng tuyến tính từ 0,2 - 10ppb. Các phép đo Hg trên hệ CV-AAS, As trên hệ HG-AAS đều cho độ lặp lại, độ đúng và hiệu suất thu hồi cao.

## **3.2. Nghiên cứu tách các dạng arsen vô cơ và làm giàu arsen, thủy ngân bằng phương pháp chiết pha rắn**

### **3.2.1. Nghiên cứu điều kiện biến tính bề mặt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ làm pha tĩnh trong kĩ thuật chiết pha rắn**

#### **3.2.1.1. Chế tạo vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$ ( $M_1$ )**

Với mục đích tăng dung lượng APDC hấp phụ lên vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  được sử dụng làm chất mang, khi đó sẽ tăng các trung tâm lưu giữ kim loại nặng, chúng tôi tiến hành tẩm APDC lên bề mặt  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  đã được phủ SDS. Các yếu tố được khảo sát: nồng độ SDS, pH dung dịch, thời gian đạt cân bằng hấp phụ APDC lên  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS}$ , nồng độ APDC ban đầu. Từ đó, chúng tôi đưa ra quy trình điều chế vật liệu  $M_1$  như sau:

Điều chế SDS-APDC: Hòa tan 80mg SDS trong nước cất 2 lần, thêm 4ml APDC1%, thêm nước cất hai lần đến cách vạch định mức (1-2ml), điều chỉnh pH dung dịch bằng dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M và NaOH 0,1M đến giá trị bằng 5 sau đó định mức đến 100ml bằng nước cất hai lần.

Cân 1g  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  cho vào bình nón 250ml, sau đó thêm 100ml dung dịch APDC- SDS vừa điều chế, lắc trong thời gian 60 phút. Lọc lấy phần không tan đem sấy ở  $35^\circ\text{C}$  trong thời gian 6 giờ, chuyển vật liệu vào bình kín và bảo quản trong bình hút ẩm.

#### **3.2.1.2. Chế tạo vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-dithizon}$ ( $M_2$ )**

Các yếu tố được khảo sát: nồng độ SDS, pH dung dịch, thời gian đạt cân bằng hấp phụ dithizon lên  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS}$ . Chúng tôi đưa ra quy trình điều chế vật liệu  $M_2$  như sau:

Chuẩn bị dung dịch dithizon-SDS (dung dịch A): Hòa tan 700mg SDS và 30mg dithizon trong 50ml dung dịch amoniac 0,1M, định mức tới 100ml bằng nước cất.



Lấy 20ml dung dịch A đã chuẩn bị ở trên vào bình định mức 100ml, thêm nước cất đến cách vạch định mức 1-2ml. Điều chỉnh giá trị pH đến 2 bằng dung dịch  $H_2SO_4$  0,1M và NaOH 0,1M, sau đó định mức bằng nước cất hai lần được dung dịch C.

Cho dung dịch C đã chuẩn bị ở trên vào bình nón thể tích 250ml chứa 2g  $\gamma-Al_2O_3$ . Tiến hành lắc bình bằng máy lắc với tốc độ 100 vòng/phút trong thời gian 30 phút. Lọc phần không tan, rửa bằng nước cất hai lần để loại bỏ phần dithizon, SDS không hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Sấy vật liệu ở  $35^{\circ}C$  trong thời gian 6 giờ sau đó bảo quản vật liệu trong lọ kín để trong bình hút ẩm.

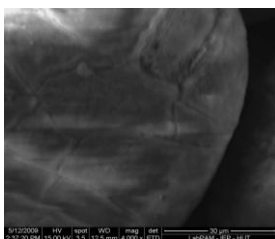
### 3.2.2. Xác định tính chất vật lý của vật liệu hấp phụ

#### 3.2.2.1. Khảo sát độ bền của vật liệu đối với axit

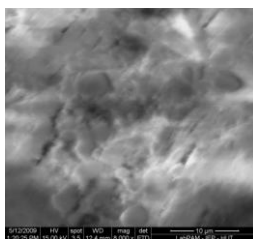
Cho axit HCl,  $HNO_3$  đặc chảy qua cột chứa các loại vật liệu  $M_1$ ,  $M_2$ , đo độ hấp thụ quang của dung dịch qua  $M_1$  tại bước sóng  $\lambda=335nm$ , qua  $M_2$  tại bước sóng  $\lambda=469nm$ . Kết quả không thấy xuất hiện pic của APDC và dithizon. Từ đó kết luận vật liệu trên bền trong môi trường axit.

#### 3.2.2.2. Hình dạng SEM của vật liệu

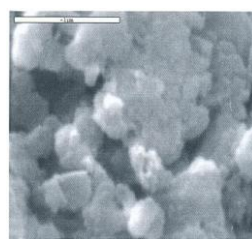
Ảnh chụp bề mặt vật liệu bằng kính hiển vi điện tử quét SEM cho thấy bề mặt vật liệu  $M_1$ ,  $M_2$  xốp hơn bề mặt  $\gamma-Al_2O_3$  ban đầu.



Hình 3.13: Bề mặt vật liệu  $M_0$  ( $\gamma-Al_2O_3$ )



Hình 3.14: Bề mặt vật liệu  $M_1$



Hình 3.15: Bề mặt vật liệu  $M_2$

### 3.2.2.3. Xác định diện tích bề mặt riêng (BET) và thể tích lỗ xốp của vật liệu

Kết quả xác định diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp các loại vật liệu  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  được chỉ ra trong bảng 3.22.

**Bảng 3.22:** Một số thông số vật lí của các vật liệu

Thông số	Vật liệu		
	$M_0$	$M_1$	$M_2$
Diện tích bề mặt ( $m^2/g$ )	155,0	241,249	232,023
Thể tích lỗ xốp ( $cm^3/g$ )	0,150	0,459	0,495
Đường kính lỗ xốp ( $A^0$ )	58,0	85,321	83,043

Khi biến tính  $\gamma-Al_2O_3$  bằng các thuốc thử hữu cơ SDS-APDC và SDS-dithizon thì diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp và đường kính lỗ xốp tăng lên nhiều so với  $\gamma-Al_2O_3$  khi chưa biến tính.

### 3.2.2.4. Xác định kích thước vật liệu

Kết quả xác định cỡ hạt vật liệu cho thấy, vật liệu khá đồng đều, có dạng hình cầu với đường kính trung bình 92,23  $\mu m$ , có độ xốp và diện tích bề mặt lớn, rất thích hợp để sử dụng làm pha tĩnh trong kĩ thuật chiết pha rắn.

### 3.2.2.5. Xác định các nhóm chức

So sánh phổ hồng ngoại vật liệu  $M_1$ ,  $M_2$  trước và sau khi hấp phụ Hg, phổ hồng ngoại của vật liệu  $M_1$  trước và sau khi hấp phụ As(III) ta thấy dao động của nhóm S-H, N-H và  $>C=S$  giảm đi rõ rệt. Điều này chỉ ra rằng vật liệu  $M_1$ ,  $M_2$  hấp phụ mạnh Hg(II) và  $M_1$  hấp phụ mạnh As(III).

## 3.2.3. Ứng dụng vật liệu hấp phụ để tách, làm giàu và xác định lượng vết Hg

### 3.2.3.1. Nghiên cứu khả năng làm giàu lượng vết Hg(II) theo phương pháp tĩnh

Chúng tôi tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ là pH, thời gian lắc, nồng độ dung dịch ban đầu Hg(II). Khoảng giá trị pH được khảo sát từ 1 - 8, khảo sát thời gian từ 1 - 10 giờ, nồng độ Hg(II) được khảo sát từ 25 - 200 mg/l. Định lượng Hg(II) còn lại bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh (CV-AAS). Dung lượng hấp phụ Hg được tính theo công thức sau:

$$q = (C_o - C_e) \cdot V/m \quad (3.13)$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ (mg/g);  $C_o$ ,  $C_e$  là nồng độ ban đầu và nồng độ ở thời điểm cân bằng (mg/l); m là khối lượng chất hấp phụ (g); V là thể tích dung dịch chứa ion bị hấp phụ.

Kết quả thu được khi nghiên cứu bằng phương pháp tĩnh như sau: Hg(II) hấp phụ tốt nhất lên vật liệu  $M_1$ ,  $M_2$  khi giá trị pH dung dịch bằng 5, thời gian lắc (tốc độ 100 vòng/phút) để đạt cân bằng hấp phụ là 8 giờ. Nồng độ Hg(II) tăng đến giá trị 125(mg/l) thì sự hấp phụ đạt đến bão hoà đối với  $M_1$  và 150(mg/l) đối với  $M_2$ .

Để kết luận quá trình hấp phụ trên có phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir hay không, chúng tôi tiến hành xây dựng đường phụ thuộc giữa  $C_e$  với  $C_e/q_e$ . Phương trình Langmuir có dạng:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \cdot q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3.14)$$

Trong đó: K là hằng số hấp phụ Langmuir,  $C_e$  là nồng độ Hg(II) còn lại khi đạt tới trạng thái cân bằng (mg/l),  $q_{\max}$  là dung lượng hấp phụ cực đại m(mg/g).

Kết quả hấp phụ Hg(II) trên vật liệu  $M_1$  và  $M_2$  phù hợp với phương trình Langmuir với độ tin cậy cao, có thể kết luận quá trình hấp phụ là đơn lớp. Tính toán lý thuyết theo phương trình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại ion Hg(II) trên vật liệu  $M_1$  và  $M_2$  lần lượt là 28,6 mg/g và 34,0 mg/g.

### 3.2.3.2. Nghiên cứu khả năng làm giàu lượng vết Hg(II) theo phương pháp động

Chúng tôi tiến hành nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng làm giàu lượng vết Hg(II) theo phương pháp động như: tốc độ nạp mẫu, nồng độ chất rửa giải, tốc độ chất rửa giải, thể tích dung môi rửa giải và ảnh hưởng của một số ion kim loại. Hiệu suất thu hồi được tính bằng hàm lượng ion kim loại được giải hấp chia cho hàm lượng ion kim loại ban đầu.

$$H(\%) = \frac{m_{gh}}{m_0} \times 100\% \quad (3.17)$$

Trong đó:  $m_{gh}$  là hàm lượng kim loại hấp phụ lên vật liệu được giải hấp;  $m_0$  là hàm lượng kim loại ban đầu.

Kết quả thu được như sau:

- Dung lượng thủy ngân hấp phụ trên cột chiết SPE khá tốt, đối với  $M_1$  là  $28,6 \pm 0,6$  (mg/g) và  $M_2$  là  $36,4 \pm 0,7$  (mg/g).
- Hiệu suất thu hồi đạt giá trị cao nhất khi tốc độ chảy của mẫu là 2 ml/phút.
- Với 12ml HCl 4M, giải hấp được 99,6% Hg(II) (đối với  $M_1$ ) và 99,9% (đối với  $M_2$ ). Mặt khác HCl 4M không phá huỷ vật liệu đã điều chế do vậy chúng tôi chọn nồng độ axit HCl 4M.
- Các ion kim loại  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất thu hồi Hg(II) khi nồng độ của các ion kim loại lớn hơn 1000 lần nồng độ  $Hg^{2+}$ . Tuy nhiên bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh có thể xác định riêng được hàm lượng thủy ngân. Từ đó có thể kết luận, kết hợp phương pháp chiết pha rắn sử dụng pha tĩnh  $M_1$  hoặc  $M_2$  với phương pháp CV-AAS có thể xác định lượng vết Hg(II) trong các mẫu môi trường.

### **3.2.3.3. Xác định hệ số làm giàu, khả năng tái sử dụng cột chiết và đánh giá phương pháp SPE - CV- AAS**

Tiến hành xác định hệ số làm giàu cho thấy: đối với vật liệu làm pha tĩnh  $M_1$  hệ số làm giàu 133, hiệu suất thu hồi 99,7%, với vật liệu hấp phụ  $M_2$  bằng 142, hiệu suất thu hồi 99,7%. Tiếp theo chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng tái sử dụng vật liệu, kết quả thu được: vật liệu có thể tái sử dụng 8 lần với hiệu suất thu hồi trên 82% đối với  $M_1$  và trên 83% đối với  $M_2$ . Khả năng sử dụng vật liệu  $M_1$  và  $M_2$  giảm dần theo thời gian. Nguyên nhân dẫn đến sự giảm khả năng hấp phụ này là do lượng APDC, dithizon hấp phụ trên vật liệu  $Al_2O_3$ -SDS bị phân hủy. Do đó, sau 3 ngày chúng tôi phải điều chế lại vật liệu.

Chúng tôi tiến hành kiểm tra tính ổn định và chính xác của phương pháp chiết pha rắn kết hợp với phương pháp CV-AAS xác định lượng vết thủy ngân, kết quả thu được: Phương pháp có độ đúng cao, sai số tương đối từ -7% đến -2,5%, nhỏ hơn rất nhiều so với giới hạn cho phép của AOAC (*cấp hàm lượng ppb cho phép sai số tương đối từ -20% đến +10%*). Phương pháp có độ chụm (precision) cao hay phép đo có độ lặp lại tốt, hiệu suất thu hồi khi phân tích một số mẫu thực tế theo phương pháp này đạt từ 98,2% - 103,0% với độ lệch chuẩn tương đối RSD nhỏ hơn 4,1%. Từ các kết quả nghiên cứu trên cho thấy, phương pháp SPE-CV-AAS xác định lượng vết thủy ngân có độ chính xác, hiệu suất thu hồi cao, sai số tương đối và độ lệch chuẩn tương đối nhỏ, có thể dùng xác định lượng vết thủy ngân trong đối tượng nước ở hàm lượng ppb.

### **3.2.4. Ứng dụng vật liệu $M_1$ làm giàu và xác định lượng vết arsen**

#### **3.2.4.1. Nghiên cứu khả năng hấp phụ $As(III)$ , $As(V)$ theo phương pháp tĩnh**

Chúng tôi tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ là pH, thời gian lắc, nồng độ dung dịch arsen ban đầu. Kết quả thu được:  $As(III)$  hấp phụ rất tốt bởi vật liệu  $M_1$  trong khi  $As(V)$  hầu như không bị hấp phụ. Khi giá trị pH tăng thì khả năng hấp phụ  $As(III)$  giảm, tại pH của dung dịch bằng 3 khả năng hấp phụ  $As(III)$  lên vật liệu tốt nhất. Như vậy, tại giá trị pH bằng 3 có thể tách được  $As(III)$  và  $As(V)$  trong cùng một dung dịch khi sử dụng vật liệu  $M_1$ . Các nghiên cứu tiếp theo cho thấy: ảnh hưởng thời gian đạt cân bằng khá lâu, phải tiến hành lắc với tốc độ 100 vòng/phút trong 5 giờ mới đạt cân bằng hấp phụ và dung lượng hấp phụ cực đại theo phương trình Langmuir đạt  $q_{max} = 13,5$  (mg/g).

#### **3.2.4.2 Nghiên cứu khả năng hấp phụ $As(III)$ theo phương pháp động**

Chúng tôi tiến hành nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng làm giàu lượng vết  $As(III)$  theo phương pháp động như: tốc độ nạp mẫu, nồng độ chất rửa giải, tốc độ chất rửa giải, thể tích dung môi rửa giải và ảnh hưởng của một số ion kim loại.

Kết quả thu được dung lượng  $As(III)$  hấp phụ trên cột chiết SPE là  $20,83 \pm 0,37$  mg/g,  $As(III)$  hấp phụ tốt nhất trên vật liệu  $M_1$  khi tốc độ nạp mẫu là 2 ml/phút. Với 15ml HCl 3M có thể giải hấp hoàn toàn lượng As hấp phụ trên cột chiết pha rắn với hiệu suất thu hồi của toàn bộ quá trình đạt 99,8%. Để đạt được hiệu suất thu hồi lớn hơn 99%, chúng tôi chọn tốc độ rửa giải 2ml/phút.

Với thể tích dung dịch axit HCl 3M từ 15ml trở lên có thể giải hấp lượng thủy ngân hấp phụ trên cột với hiệu suất thu hồi cao. Để

tiết kiệm hóa chất và tăng hệ số làm giàu của phương pháp, chúng tôi chọn thể tích giải hấp bằng 15ml HCl 3M.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng ion lạ đến khả năng hấp phụ As(III) cho thấy, các ion kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ khi hàm lượng lớn cũng không ảnh hưởng đến khả năng làm giàu As(III) trên vật liệu  $M_1$  vì các ion kim loại này không tạo phức với APDC, các ion  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  chỉ ảnh hưởng khi nồng độ lớn hơn 1000 lần, các ion  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ảnh hưởng đáng kể khi nồng độ lớn hơn nồng độ của As(III) 100 lần. Nhưng trong thực tế các mẫu nước ngầm đều có nồng độ As(III) cao hơn so với nồng độ của Hg(II), Pb(II), Cd(II).

Qua khảo sát ảnh hưởng pH dung dịch đến khả năng hấp phụ As(III) và As(V) trên vật liệu dùng làm pha tĩnh  $M_1$  (mục 3.2.4.1), chúng tôi nhận thấy As(III) hấp phụ tốt trong khi As(V) gần như không hấp phụ ở giá trị pH bằng 3. Dựa trên đặc điểm này có thể sử dụng vật liệu  $M_1$  tách As(III) khỏi As(V). Chúng tôi tiến hành khảo sát tỉ lệ nồng độ As(III), As(V) đến khả năng tách As(III) khỏi As(V)

**Bảng 3.50:** Ảnh hưởng tỉ lệ nồng độ As(III)/As(V) đến khả năng tách loại

Tỉ lệ As(III)/As(V) (w/w)	Nồng độ As(III) (ppb)	Nồng độ As(V) (ppb)	Hiệu suất thu hồi (%)
10/1	10	1	99,7%
1/1	1	1	99,8%
1/10	1	10	99,9%
1/100	1	100	104,5%
1/1000	1	1000	112,7%

Kết quả trên cho thấy, khi tỉ lệ nồng độ As(V)/As(III) lớn hơn 100 lần sẽ làm giảm khả năng tách As(III) khỏi As(V), do As(V) cũng bị hấp phụ. Khi tỉ lệ nồng độ As(V)/As(III) lớn làm hiệu suất thu hồi lớn hơn 100% do sự hấp phụ đồng thời As(III) và As(V) nên hiệu suất thu hồi lớn hơn 100%.

Để đánh giá đầy đủ khả năng tách loại dạng As(III) khỏi As(V), chúng tôi tiến hành xác định As(III) hấp phụ trên cột và tổng As hấp phụ bằng cách khử toàn bộ As(V) (nếu có) về As(III) bằng hệ khử KI/ascorbic/HCl để kết luận khả năng tách As(III) khỏi As(V) khi tỉ lệ nồng độ As(III)/As(V) là 1/1 và 1/10 (lặp lại các thí nghiệm 3 lần), kết quả tính hiệu suất thu hồi chỉ ra trong bảng 3.51.

**Bảng 3.51:** Kết quả xác định asen trong mẫu giả

Tỉ lệ As(III)/As(V)	Hiệu suất thu hồi	
	Xác định riêng As(III) hấp phụ	Xác định tổng As hấp phụ
1/1	99,8 ± 0,4	99,9 ± 0,2
1/10	99,8 ± 0,3	99,9 ± 0,3

Kết quả thu được cho thấy khả năng tách As(III) khỏi As(V) của vật liệu M<sub>1</sub> khá tốt, As(V) không bị hấp phụ. Từ đó có thể xác định được lượng vết As(III) bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kĩ thuật hidrua hoá kết hợp phương pháp chiết pha rắn với thành phần pha rắn  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SDS-APDC (M<sub>1</sub>).

### **3.2.4.3. Xác định hệ số làm giàu, khả năng tái sử dụng cột chiết và đánh giá phương pháp SPE- HG- AAS**

#### **a. Xác định hệ số làm giàu**

Hệ số làm giàu là thông số để đánh giá khả năng làm giàu của vật liệu. Chuẩn bị mẫu chứa 400ng As(III) ở các thể tích khác nhau từ 500-2000ml, điều chỉnh pH dung dịch bằng 3, cho dung dịch



mẫu chảy qua cột chiết chứa vật liệu  $M_1$  sau khi đã hoạt hóa cột chiết bằng 15ml etanol với tốc độ 2ml/phút. Giải hấp As(III) bị hấp phụ bằng 15ml HCl 3M với tốc độ 2ml/phút. Xác định nồng độ As(III) bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật hidrua hóa (HG-AAS). Kết quả tính hệ số làm giàu được chỉ ra trong bảng 3.52.

**Bảng 3.52:** Sự phụ thuộc hiệu suất thu hồi arsen vào thể tích mẫu

$V_{\text{mẫu(I)}}$	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2
Hiệu suất (%)	99,8	99,8	99,8	99,5	99,4	99,2	99,2
Hệ số làm giàu (lần)	33,3	40,0	46,7	53,3	60,0	66,7	80,0
$V_{\text{mẫu (I)}}$	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
Hiệu suất (%)	98,8	98,0	94,9	91,2	89,2	87,4	84,5
Hệ số làm giàu (lần)	93,3	100,0	106,7	113,3	120,0	126,7	133,3

Kết quả chỉ ra trong bảng 3.52 cho thấy, hệ số làm giàu As(III) trên vật liệu  $M_1$  là 100 lần với hiệu suất thu hồi trên 98%.

***b. Khảo sát khả năng tái sử dụng vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$***

Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu theo số lần sử dụng cho thấy, vật liệu có thể tái sử dụng 6 lần với hiệu suất thu hồi trên 95%. Ngoài ra, chúng tôi nghiên cứu khả năng sử dụng vật liệu theo thời gian, kết quả thu được: khả năng hấp phụ của vật liệu  $M_1$  giảm dần theo thời gian. Nguyên nhân dẫn đến sự giảm khả năng hấp phụ này là do lượng APDC hấp phụ trên vật liệu  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SDS}$  bị phân hủy. Do đó, sau 1 tuần chúng tôi phải điều chế lại vật liệu.

***c. Đánh giá phương pháp chiết pha rắn kết hợp với HG-AAS xác định arsen***

***\* Đánh giá độ đúng của phép đo xác định As(III)***

Để kiểm tra tính ổn định, độ chính xác của phương pháp, chúng tôi sử dụng 3 dung dịch chuẩn kiểm tra (mẫu tự tạo), mỗi dung dịch

có thể tích 1 lít chứa hàm lượng As(III), As(V) có tỉ lệ nồng độ As(V)/As(III) bằng 10/1 có pH bằng 3. Cho dung dịch mẫu chảy qua cột chiết sau khi đã hoạt hóa cột bằng 15ml etanol với tốc độ 2ml/phút, rửa cột bằng 15ml nước cất hai lần, giải hấp lượng arsen hấp phụ trên cột bằng 15ml HCl 3M với tốc độ 2ml/phút, định lượng As(III) trong dung dịch giải hấp bằng phương pháp HG-AAS. Kết quả chỉ ra trong bảng 3.55.

**Bảng 3.55:** Kết quả xác định sai số của phương pháp

Dung dịch	Nguyên tố	Lượng chuẩn (ng)	Lượng As(III) xác định (ng)	Sai số tương đối (%)
1	As(III)	30	28	-6,6
	As(V)	300		
2	As(III)	150	145	-3,3
	As(V)	1500		
3	As(III)	300	293	-2,3
	As(V)	3000		

Các kết quả cho sai số tương đối đối với As(III) từ -6,6% đến -2,3%, nhỏ hơn rất nhiều so với giới hạn cho phép của AOAC (*cấp hàm lượng ppb cho phép sai số tương đối là từ -20% đến +10%*). Ngoài ra, chúng tôi tiến hành phân tích mẫu dung dịch so sánh được cấp chứng chỉ (CRM: Certified reference materials, mẫu dạng dung dịch có nồng độ ion kim loại xác định trong nền HCl 2%) cho sai số tương đối -2,5%. Từ đó, có thể kết luận phương pháp chiết pha rắn kết hợp với phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật hidrua hóa (HG-AAS) xác định As(III) có độ đúng cao. Đồng thời kết quả

nghiên cứu cũng cho biết khả năng tách As(III) khỏi As(V) của vật liệu chiết pha rắn  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-APDC-SDS khá tốt.

**\* Đánh giá độ lặp lại của phương pháp xác định As(III)**

Để kiểm tra độ lặp lại (độ chụm) của phương pháp xác định As(III), chúng tôi tiến hành làm thí nghiệm với 3 loại mẫu nước ngầm A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>. Mỗi mẫu tiến hành thí nghiệm lặp lại 3 lần được tiến hành xử lý trong các điều kiện giống hệt nhau. Kết quả tính độ lệch chuẩn tương đối khi phân tích hàm lượng As(III) và tổng hàm lượng arsen vô cơ trong 3 mẫu nước đều nhỏ từ 0,7% đến 2,8%, cho phép kết luận phương pháp có độ chụm (precision) cao hay phép đo có độ lặp lại tốt.

**\* Đánh giá hiệu suất thu hồi phương pháp tách, làm giàu và xác định As(III)**

Kết quả nghiên cứu cho thấy, hiệu suất thu hồi khi phân tích một số mẫu thực tế theo phương pháp này đạt từ 98,0% - 99,5% với độ lệch chuẩn tương đối RSD nhỏ hơn 2,9%. Từ các kết quả nghiên cứu trên cho thấy, phương pháp SPE-HG-AAS xác định lượng vết As(III) có độ chính xác, hiệu suất thu hồi cao, sai số tương đối và độ lệch chuẩn tương đối nhỏ, có thể dùng phương pháp SPE-HG-AAS tách As(III) khỏi As(V) và xác định lượng vết As(III) trong đối tượng nước ở hàm lượng ppb.

**3.2.4.4. Ứng dụng phân tích mẫu thực tế**

**a. Phân tích mẫu giả**

Mẫu giả chứa 100ng As(III) được pha thành 1 lít, điều chỉnh pH dung dịch bằng 3, hoạt hóa cột bằng 15ml etanol, cho mẫu chảy

qua cột chiết với tốc độ 2ml/phút. Kết quả xác định hàm lượng As(III) trong 1 lít dung dịch mẫu giả được chỉ ra trong bảng 3.59.

**Bảng 3.59:** Kết quả phân tích mẫu giả (tự tạo) xác định As(III)

Lượng As(III) ban đầu (ng)	Lượng As(III) xác định được (ng)	Hiệu suất thu hồi (%)	Hiệu suất thu hồi trung bình (%)
100	97,8	97,8	98,2 ± 0,4
	98,5	98,5	
	98,2	98,2	

Kết quả phân tích mẫu giả cho thấy phương pháp có hiệu suất thu hồi trung bình đạt được  $98,2 \pm 0,4$  % với độ lặp lại cao. Điều đó có thể khẳng định phương pháp chiết pha rắn kết hợp với phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật hidrua hóa có thể ứng dụng để phân tích lượng vết As(III) trong đối tượng nước.

**b. Ứng dụng phương pháp SPE-HG-AAS phân tích mẫu thực tế**

Áp dụng quy trình phân tích arsen trong mục 2.2.2.2, chúng tôi tiến hành phân tích hàm lượng As(III), As(V) trong đối tượng mẫu được lựa chọn là: Mẫu nước bề mặt lấy tại hồ Hoàn Kiếm, Hà Nội, và mẫu nước ngầm lấy tại xã Nam Tân huyện Nam Sách tỉnh Hải Dương. Kết quả phân tích một số mẫu nước bề mặt lấy tại hồ Hoàn Kiếm chỉ ra trong bảng 3.60.

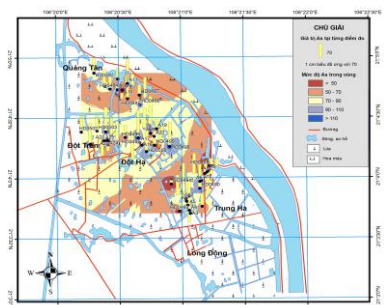
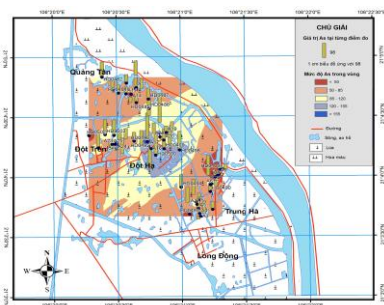
**Bảng 3.60:** Kết quả phân tích hàm lượng As(III), As(V) trong mẫu nước hồ Hoàn Kiếm

Mẫu phân tích	Ion	Phương pháp đường chuẩn (ppb)	Phương pháp thêm chuẩn (ppb)	Sai số tương đối giữa hai phương pháp (%)
H <sub>1</sub>	As(III)	0,52 ± 0,01	0,50 ± 0,01	-3,85
	As(V)	3,17 ± 0,19	3,35 ± 0,21	+5,68
H <sub>2</sub>	As(III)	0,59 ± 0,02	0,56 ± 0,02	-5,08
	As(V)	4,24 ± 0,11	4,36 ± 0,17	+2,83
H <sub>3</sub>	As(III)	0,45 ± 0,03	0,42 ± 0,03	-6,67
	As(V)	2,97 ± 0,09	2,88 ± 0,12	-3,03
H <sub>4</sub>	As(III)	0,62 ± 0,01	0,59 ± 0,04	-4,84
	As(V)	4,06 ± 0,09	4,28 ± 0,15	+5,42

Theo QCVN 08: 2008/ BTNMT thì nồng độ As tại các mẫu nước lấy tại hồ Hoàn Kiếm nằm dưới giới hạn cho phép về tiêu chuẩn nước sinh hoạt. Qua đó có thể kết luận, nước bề mặt lấy tại hồ Hoàn Kiếm không bị ô nhiễm asen.

Để đánh giá tình trạng ô nhiễm asen trong nước ngầm tại xã Nam Tân, Nam Sách, Hải Dương, chúng tôi tiến hành phân tích tổng hàm lượng asen tại 48 vị trí (mục 2.4.4.1) trong 5 đợt lấy mẫu khác nhau.

Kết quả sau khi xử lý thống kê sơ bộ (tính giá trị trung bình) cho thấy, so với QCVN 09: 2008/ BTNMT nồng độ As tại các mẫu nước ngầm lấy tại Nam Tân, Nam Sách, Hải Dương vượt quá giới hạn cho phép từ 3-12 lần. Qua đó sơ bộ có thể kết luận, các mẫu nước ngầm tại Nam Tân, Nam Sách, Hải Dương đã bị ô nhiễm asen.



Hình 3.41: Phân bố hàm lượng (ppb) và lan truyền ô nhiễm asen tại các vị trí lấy mẫu – Mùa khô

Hình 3.42: Phân bố hàm lượng (ppb) và lan truyền ô nhiễm asen tại các vị trí lấy mẫu – Mùa mưa

Kết quả nghiên cứu phân bố hàm lượng và lan truyền ô nhiễm asen trong mùa mưa và mùa khô cho thấy: hàm lượng asen cao tập trung tại hầu hết các giếng nước ngầm của xã Nam Tân trong đó đặc biệt cao tại thôn Đột Hạ nếu biểu diễn theo lan truyền khoảng cách giữa các giếng. Điều này cho thấy có sự ảnh hưởng cơ bản của thành phần địa chất đến tầng nước ngầm.

Từ các kết quả nghiên cứu trên, có thể kết luận: xác định được các dạng vết asen vô cơ bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa - kĩ thuật hidrua hoá (HG-AAS) trên cơ sở sử dụng vật liệu hấp phụ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SDS-APDC (M<sub>1</sub>) để hấp phụ As(III) ở pH bằng 3 trong khi As(V) không bị hấp phụ. Hệ số làm giàu của vật liệu là 100 lần, dung lượng hấp phụ của vật liệu 13,5 mg/g, hiệu suất thu hồi đạt trên 95%, trong khi có thể tái sử dụng vật liệu khoảng 6 lần. Phương pháp nghiên cứu đã được ứng dụng để xác định riêng rẽ asen(III) và asen(V) vô cơ trong nước Hồ Gươm và các mẫu nước ngầm lấy tại xã Nam Tân, Nam Sách, Hải Dương với độ chính xác cao. Qua đó xác định được tổng nồng độ asen vô cơ tại các điểm lấy mẫu khác nhau trong các khoảng thời gian khác nhau. Từ đó, sơ bộ đánh giá được nguồn nước ngầm tại xã Nam Tân đã bị ô nhiễm asen, nồng độ asen cao gấp từ 3-12 lần so với tiêu chuẩn nước sinh hoạt.

### **3.3. Phân tích và đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong nước ngầm Nam Tân, Nam Sách, Hải Dương**

#### ***3.3.1. Kết quả phân tích mẫu nước ngầm***

Chúng tôi tiến hành phân tích hàm lượng các nguyên tố Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb trong mẫu thực bằng phương pháp ICP-MS. Nồng độ Hg được xác định bằng phương pháp SPE-CV-AAS và nồng độ As được xác định bằng phương pháp HG-AAS.

Kết quả phân tích tổng hàm lượng các kim loại Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Cd, Zn, Hg và As vô cơ ở dạng hòa tan, trong 48 vị trí lấy mẫu nước ngầm tại giếng các hộ gia đình thuộc xã Nam Tân sau khi xử lý thống kê sơ bộ (tính giá trị trung bình và độ lệch chuẩn) thu được ở bảng 3.67. Theo QCVN 09: 2008/ BTNMT thì nồng độ As tại các mẫu nước ngầm lấy tại xã Nam Tân rất cao, gấp từ 3-9 lần so với tiêu chuẩn nước sinh hoạt trong khi nồng độ thủy ngân đo được thấp hơn tiêu chuẩn nước sinh hoạt (1ppb). Với giới hạn hàm lượng các kim loại (theo QCVN này) Cd (5ppb), Pb (10ppb), Cr (50ppb), Mn (500ppb), Cu(1000ppb), Zn (3000 ppb) thì các mẫu nước ngầm khu vực nghiên cứu chưa có dấu hiệu ô nhiễm bởi hàm lượng các kim loại nặng khác như Cu, Pb, Cd, Zn, Cr, Mn. Tuy nhiên, các mẫu nước ngầm này bị ô nhiễm sắt ở mức gấp từ 2,5-10,3 lần giới hạn cho phép (5000ppb hay 5 mg/l).

#### ***3.3.2. Đánh giá mức độ ô nhiễm, xác định phân bố không gian và nguồn gốc phát tán kim loại nặng trong nước ngầm***

Sử dụng tập số liệu về tổng hàm lượng kim loại trong các mẫu nước ngầm lấy tại xã Nam Tân huyện Nam Sách tỉnh Hải Dương (72 mẫu mùa mưa và 72 mẫu mùa khô) trong hai năm 2007 và 2008. Các sai số thô được loại bỏ theo mục “Boxplot” của phần mềm MINITAB.

Kết quả nghiên cứu bằng phương pháp thống kê đa biến cho thấy, trị riêng và phương sai của từng biến ảo trong hai mùa tương đối giống nhau. Trong mùa khô, ảnh hưởng đến biến thứ nhất là các nguyên tố Mn, Fe, Ni, trong khi đó vào mùa mưa ảnh hưởng đến biến thứ nhất là Co, Ni. Điều đó chứng tỏ các nguyên tố có nồng độ



lớn như Mn, Fe giảm ảnh hưởng đến biến thứ nhất vào mùa mưa là do nồng độ của các nguyên tố này bị pha loãng và di chuyển theo dòng chảy của nước ngầm theo hướng Đông – Bắc, Tây – Nam. Điều này kết hợp với mức độ khác biệt về hàm lượng theo mùa ở trên có thể cho rằng, sự có mặt các nguyên tố Fe, Mn, Ni, Cu và cả Co, As trong nước ngầm vùng Nam Tân là cùng nguồn gốc phát tán có thể là thành phần địa chất, không phải do yếu tố ô nhiễm do các hoạt động công nghiệp gây ra. Điều thú vị là mặc dù Fe và As tồn tại với lượng lớn trong nước ngầm và đều xuất phát từ nguồn gốc tự nhiên trong thành phần địa chất nhưng hàm lượng hai nguyên tố này không có tương quan với nhau có thể do mức độ di động và tích tụ chúng khác nhau. Các kim loại nặng khác, có thể dự báo các hoạt động công nghiệp, nông nghiệp đã phát tán chúng vào nước ngầm nhưng chưa ở mức độ gây ô nhiễm.

### PHẦN III: KẾT LUẬN

Nghiên cứu phát triển phương pháp chiết pha rắn và kỹ thuật phân tích hiện đại xác định lượng vết các kim loại nặng độc hại như arsen, thủy ngân, đồng, chì, cadimi, kẽm, coban, niken, mangan, sắt, crom trong môi trường nước, trên cơ sở đó áp dụng phương pháp phân tích thống kê đa biến để tìm phân bố không gian hàm lượng kim loại nặng, nguồn gốc phát tán chúng vào môi trường nước ngầm, chúng tôi thu được các kết luận chính của luận án như sau:

1. Điều chế được loại vật liệu mới là vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$  ( $M_1$ ) dùng để tách và làm giàu lượng vết As(III), As(V) vô cơ.
2. Điều chế được vật liệu mới  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-dithizon}$  ( $M_2$ ) có khả năng làm giàu lượng vết thủy ngân trong môi trường nước.
3. Xác định các tính chất vật lý vật liệu  $M_1$ ,  $M_2$  cho thấy: Vật liệu bền đối với axit, bề mặt vật liệu xốp, diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của vật liệu lớn, vật liệu có kích thước đồng đều, các nhóm chức trên bề mặt vật liệu được xác định theo phương pháp phổ hồng ngoại (IR) cho biết APDC, dithizon phủ trên  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS}$  là

tác nhân chính trong quá trình làm giàu, tách loại ion kim loại của vật liệu.

4. Nghiên cứu thành công làm giàu thủy ngân trên cột chiết pha rắn (SPE) với thành phần pha tĩnh  $M_1$ . Dung lượng hấp phụ thủy ngân trên cột chiết với thành phần pha tĩnh  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$  ( $M_1$ ) là  $28,6 \pm 0,6$  mg/g, hệ số làm giàu bằng 133 lần.

5. Ứng dụng vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-dithizon}$  ( $M_2$ ) để tách, làm giàu lượng vết Hg trên cột chiết có dung lượng hấp phụ cao  $36,4 \pm 0,7$  mg/g, hệ số làm giàu 142 lần, hiệu suất thu hồi 99,7%.

6. Lần đầu tiên nghiên cứu tách As(III) khỏi As(V) trên cột chiết pha rắn với thành phần pha tĩnh  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$  ( $M_1$ ), kết quả thu được vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$  hấp phụ As(III) ở pH dung dịch bằng 3 trong khi As(V) không bị hấp phụ.

7. Ứng dụng vật liệu  $M_1$  làm giàu lượng vết asen, hệ số làm giàu là 100 lần với hiệu suất thu hồi trên 98%, dung lượng As(III) hấp phụ trên cột chiết  $20,83 \pm 0,37$  mg/g, ngoài ra có thể tái sử dụng vật liệu khoảng 6 lần.

8. Ứng dụng phương pháp ICP-MS xác định tổng hàm lượng các nguyên tố Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd trong các mẫu nước ngầm thuộc xã Nam Tân, Nam Sách, Hải Dương.

9. Ứng dụng phương pháp phân tích thống kê đa biến xác định nguồn gốc gây ô nhiễm, khả năng lan truyền ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường nước ngầm tại xã Nam Tân huyện Nam Sách tỉnh Hải Dương cho thấy chưa có dấu hiệu ô nhiễm bởi hàm lượng các kim loại nặng như Cu, Pb, Cd, Zn, Cr, Mn, nhưng bị ô nhiễm bởi Fe, As do thành phần địa chất gây lên. Nồng độ của các nguyên tố này bị pha loãng và di chuyển theo dòng chảy của nước ngầm theo hướng Đông – Bắc, Tây – Nam.

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

- [1]. Nguyễn Xuân Trung, Phạm Hồng Quân, Vũ Thị Trang (2007), “Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(III) và Cr(VI) trên vật liệu Chitosan biến tính”, *Tạp chí Phân tích hóa, lý và sinh học* T.12, số 1, tr. 63-67.
- [2]. Nguyễn Xuân Trung, Nguyễn Thị Quyên, Phạm Hồng Quân (2008), “Xác định lượng vết các ion:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  trong mẫu nước bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử - chiết pha rắn”, *Tạp chí Phân tích hóa, lý và sinh học* T.13, số 3, tr. 61-66.
- [3]. Nguyễn Xuân Trung, Lê Minh Đức, Phạm Hồng Quân (2008), “Xác định lượng vết đồng, kẽm trong nước bằng phương pháp chiết pha rắn và quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật ngọn lửa”, *Tạp chí Phân tích hóa, lý và sinh học* T.13, số 4, tr. 58-62.
- [4]. Nguyễn Xuân Trung, Vũ Minh Tuấn, Phạm Hồng Quân, Tạ Thị Thảo (2008), “Nghiên cứu ứng dụng kỹ thuật chiết pha rắn và phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh để tách, làm giàu và xác định lượng siêu vết thủy ngân trong nước”, *Tạp chí Hóa học* T. 46 (5A), tr. 124-128.
- [5]. Nguyễn Xuân Trung, Tạ Thị Thảo, Phạm Hồng Quân, Nguyễn Thị Thu Hằng (2009), “Phân tích tổng hàm lượng As vô cơ trong mẫu nước ngầm ở Nam Tân, Nam Sách, Hải Dương bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hidrua hóa (HVG-AAS)”, *Tạp chí Hóa học* T.47(2A), tr. 308-313.

- [6]. Phạm Hồng Quân, Nguyễn Xuân Trung, Tạ Thị Thảo, Nguyễn Tiến Luyện (2010), “Nghiên cứu khả năng tách và xác định lượng vết As(III), As(V) trong mẫu nước bằng kỹ thuật chiết pha rắn và phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử - hiđrua hóa (HVG-AAS)”, *Tạp chí Phân tích hóa, lý và sinh học* T.15, số 3, tr. 42-48.
- [7]. Tạ Thị Thảo, Phạm Hồng Quân, Nguyễn Xuân Trung (2010), “Ứng dụng phương pháp thống kê đa biến và hệ thống thông tin địa lý (GIS) để đánh giá ô nhiễm kim loại nặng trong nước ngầm xã Nam Tân, Nam Sách, Hải Dương”, *Tạp chí Hóa học* T. 48, số 4C, tr. 576 – 581.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

### TIẾNG VIỆT

1. Chu Đình Bình, Nguyễn Phương Thanh, Phạm Luận (2008), “Tối ưu hóa các điều kiện tách và định lượng As(III), axit dimetylarsinic, axit momometylarsonic và As(V) bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng - hydrua hóa – quang phổ hấp thụ nguyên tử (HPLC-HG-AAS)”, *Tạp chí Hóa Học* Tập 46 (5A), tr.285-292.
2. Trịnh Xuân Giản, Hoàng Bạch Dương, Lê Lan Anh, Nguyễn Thị Huệ, Vũ Đình Lợi, Phạm Gia Môn (1999), “Phương pháp von – Ampe hoà tan xác định vết thủy ngân trong mẫu nước”, *Tạp chí Phân tích hoá lý và sinh học* Tập 4(3), tr.36-38.
3. Trịnh Xuân Giản, Hoàng Bạch Dương, Lê Lan Anh, Nguyễn Thị Huệ, Vũ Đình Lợi, Phạm Gia Môn (1999), “Phương pháp von – Ampe hoà tan xác định vết thủy ngân trong mẫu nước”, *Tạp chí Hoá, Lý và Sinh học*, Tập 4(3), tr. 36-38.
4. Trần Tứ Hiếu (2003), *Hóa học môi trường*, Nhà xuất bản đại học Quốc Gia Hà Nội, Hà Nội.
5. Trần Tứ Hiếu, Từ Vọng Nghi, Nguyễn Xuân Trung, Nguyễn Văn Ri (2003), *Các phương pháp phân tích công cụ*, Nhà xuất bản đại học quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
6. Phạm Luận (2003), *Phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử*, Nhà xuất bản đại học quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
7. Phạm Luận (2002), *Cơ sở lý thuyết của phương pháp phân tích phổ khối lượng nguyên tử, phép đo phổ ICP-MS*, Nhà xuất bản đại học khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà nội, Hà Nội.
8. Từ Văn Mạc, Trần Thị Sáu (2000), “Xác định lượng vết các kim loại trong bia bằng phương pháp cực phổ”, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, Tập 1 số 1, 2.
9. Từ Vọng Nghi, Trần Chương Huyền, Phạm Luận (1990), *Một số phương pháp phân tích điện hoá hiện đại*, ĐHTH Hà Nội.
10. Nguyễn Hoàng Nghi (2003), *Các phương pháp thực nghiệm phân tích cấu trúc*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.
11. Nguyễn Thị Như Ngọc, Bùi Đặng Thanh (2008), “Xác định As trong nước bằng kỹ thuật ICP-MS mới”, *Tạp chí Hóa Học* Tập 46(5A), tr.14-17.
12. Hoàng Nhâm (2002), *Hóa học vô cơ Tập 3*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.

13. D. R.Pacaud (1999), *Vitamin và các nguyên tố vi lượng với đời sống con người*, Phùng Ngọc Bộ dịch, Nhà xuất bản Y học, Hà Nội.
14. Lê Ngọc Tố (2006), *Độc tố và an toàn thực phẩm*, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
15. Tạ Thị Thảo (2007), *Bài giảng thống kê trong hóa phân tích*, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội.
16. Tạ Thị Thảo, Đỗ Quang Trung, Chu Xuân Anh (2008), “Nghiên cứu phương pháp phân tích thống kê đa biến đánh giá nguồn gốc và sự phân bố hàm lượng kim loại nặng tại một số bãi thu gom và xử lý rác thải điện, điện tử”, *Tạp chí Hoá, Lý và Sinh học* Tập 13(2), tr. 96-102.
17. Lâm Minh Triết, Diệp Ngọc Sương (2000), *Các phương pháp phân tích kim loại nặng trong nước và nước thải*, Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, Hà Nội.
18. Đỗ Quang Trung (2002), *Ứng dụng kỹ thuật chiết pha rắn để tách làm giàu và xác định lượng vết thủy ngân, asen trong nước*, Luận án tiến sỹ hoá học, Đại học khoa học Tự Nhiên, Đại học quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
19. Nguyễn Xuân Trung, Tạ Thị Thảo, Phạm Hồng Quân, Nguyễn Thị Thu Hằng (2009), “Phân tích tổng hàm lượng As vô cơ trong mẫu nước ngầm ở Nam Tân, Nam Sách, Hải Dương bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hidrua hóa (HVG-AAS)”, *Tạp chí Hoá Học* Tập 47(2A), tr.308-313.
20. Nguyễn Đức Vận (2000), *Hóa học vô cơ*, Tập 2, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.

## TIẾNG ANH

21. K. S. Abou-El-Sherbini, I. M. M. Kenawy, M. A. Hamed, R. M. Issa, R. Elmorsi (2002), “Separation and preconcentration in a bath mode of Cd(II), Cr(III, VI), Cu(II), Mn(II, VII) and Pb(II) by solid-phase extraction by using of silica modified with N-propylsalicylaldehyde”, *Talanta* Vol. 58, pp. 289.
22. L. Aduna de Paz, A. Alegria, R. Barber & R. Far & M. J. Lagarda (1997), “Determination of mercury in dry-fish samples by microwave digestion and flow injection analysis system cold vapor atomic absorption spectrometry”, *Food Chemistry* Vol. 58, pp. 169-172.

23. Ali Mohammad, Haji Shabani, and Navid Nasirizdel (2006), "Preconcentration, speciation and determination of ultra trace amounts of mercury by using dithizon modified dithizon naphthalene membrane disk/electron beam irradiation and cold vapor atomic absorption spectrometry", *Journal of Hazardous Materials* Vol 35, pp. 468-475.
24. Argonne National Laboratory (2007), *Radiological and Chemical Fact Sheets to Support Health Risk Analyses for Contaminated Areas*, Department of Energy, EVS, U.S.
25. Aristidis N. Anthemidis, Evdoxia K. Martavaltzoglou (2006), "Determination of arsenic(III) by flow injection solid phase extraction coupled with on-line hydride generation atomic absorption spectrometry using a PTFE turnings-packed micro-column", *Analytica Chimica Acta*, pp. 413–418.
26. Attinti Ramesh, Bobba Aparna Devi, Hiroshi Hasegawa, Teruya Maki, Kazumasa Ueda (2007), "Nanometer-sized alumina coated with chromotropic acid as solid phase metal extractant from environmental samples and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Sciencedirect*, pp.124-130.
27. A. J. Bednar, J. R. Garbarino, M. R. Burkhardt, J. F. Ranville, T. R. Wildeman (2004), "Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis", *Water Research* Vol.38, pp. 355–364.
28. Bin He, Yu Fang, Guibin Jiang, Zheraing Ni (2002), "Optimization of the extraction for the determination of arsenic species in plant materials by high-performance liquid chromatography coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry", *Spectrochimica Acta* Vol. 57(B), pp.1708-1711.
29. Brian Everitt, Sabine Landau, Morven Leese (2001), *Cluster analysis*, Arnord.
30. Brian Everitt, Sabine Landau, Morven Leese (2001), *Cluster analysis*, Arnord.
31. K. P. Cantor (1997), "Drinking water and cancer", *Cancer Causes Control* Vol. 8(3), pp. 292-308.
32. S. Cava, S. M. Tebcherani, S. A. Pianaro, C. A. Paskocimas, E. Longo, J. A. Varela (2008), "Structural and spectroscopic analysis of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase transition", *Materials Chemistry and Physics* Vol. 97, pp. 102–108.

33. Celine Siu – Ian Lee, Xiangdong Li, Wenzhong Shi, Sharon Chinh – nga Cheung, Iain Thornton (2008), “Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics”, *Science of The Total Environment* Vol 356, pp.45-61.
34. Chaosheng Zhang (2006), *Environmental Pollution*, Vol. 142, pp.501 -511.
35. Chariklia Kosma, Georgia Balomenou, George Salahas, Yiannis Deligiannakis, (2008), “Electrolyte ion effects on Cd<sup>2+</sup> binding at Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface: Specific synergism versus bulk effects”, *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 14, pp.801 -811.
36. H. Y. Chiou, S. T. Chiou, Y. H. Hsu, Y. L. Chou, C. H. Tseng, M. L. Wei and C. J. Chen (2001), “Incidence of transitional cell carcinoma and arsenic in drinking water: a follow-up study of 8,102 residents in an arseniasis-endemic area in northeastern Taiwan”, *Am. J. Epidemiol* Vol.153(5), pp. 411-418.
37. Chosheng Zhang, David McGrath (2004), “ Geostatistical and GIS analyses on soil organic carbon concentrations in grassland of southeastern Ireland from two different periods”, *Geoderma* pp. 261-275.
38. Claire T. Costley, Katharine F. Mossop, John R. Dean, Louise M. Garden, John Marshall, John Carroll (2000), “Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation”, *Analytica Chimica Acta* Vol. 405, pp.179-183.
39. S. D’ilio, F. Petrucci, M. D’Amato, M. Di Gregorio, O.Senofonte, N. Violante (2008), “Method validation for determination of arsenic, cadmium, chromium and lead in milk by means of dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Analytica chimica acta* 624, pp.59-67.
40. S. Dadfarnia, A. M. Haji Shabani and H. Dehgan Shirie (2002), “Determination of Lead in Different Samples by Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration with Dithizone Immobilized on Surfactant-Coated Alumina”, *Bull. Korean Chem. Soc* Vol. 23, pp. 545-548.
41. David G. Kinniburgh, Walter Kosmus (2002), “ Arsenic contamination in groundwater: some analytical considerations”, *Talanta* 58, pp.165-180.
42. David A. Polya, Michael Berg, Andrew G. Gault, Yoshio Takahashi (2008), “Arsenic in Groundwaters of South-East Asia: With Emphasis on Cambodia



- and Vietnam”, *Applied Geochemistry* Vol. 23, pp. 2968–2976.
43. L. M. Del Razo, M. Styblo, W. R. Cullen and D. J. Thomas (2001), “Determination of Trivalent Methylated Arsenicals in Biological Matrices”, *Toxicology and Applied Pharmacology* Vol.174, pp.282 – 293.
  44. Emil A. Cordosa, Tiberiu Frentiu, Michaela Pontaa, Bela Abrahamb and Ioan Margineana (2006), “Optimisation of analytical parameters in inorganic arsenic (III and V) speciation by hydride generation using L – cystein as pre-reducing agent in diluted HCl medium”, *Chemical Speciation and Bioavailability* Vol. 18(1), pp. 45 -49.
  45. R. Falter, H. F. Scholer (1994), “Determination of Methyl-Ethyl-phenyl, and total mercury in Neckar river fish”, *Chemosphere* Vol.29(6), pp. 1333-1338.
  46. Fausun Okc, Hasan Ertasa, F. Nil Erta (2008), “Determination of mercury in table salt samples by on- line medium exchange anodic stripping voltammetry”, *Talanta* Vol.75, pp. 442-446.
  47. Fausun Oke, Hasan Ertasa, F. Nil Erta (2008), Determination of mercury in table salt samples by on- line medium exchange anodic stripping voltammetry, *talanta*, Vol.75, pp 442-446.
  48. Feng Zhou, Huaicheng Guo, Zejia Hao (2007), *Marine Pollution Bulletin* , Vol.54, pp. 1372–1384.
  49. C. Ferreccio, C. Gonzalez, V. Milosavjlevic, G. Marshall, A. M. Sancha and A. H. Smith (2000), “Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile”, *Epidemiology* Vol.11(6), pp.673-679.
  50. Foster Dee Snell, Leslie S. Ettore (1970), *Encyclopedia of Analytical Chemistry* Vol.10 , New York – London.
  51. M. Ghaedi, H. Tavaloli, A. Shokrollahi, M. Zahedi, M. Montazeri, M. Soylak (2008), “Flame atomic absorption spectrometric determination of Zinc, Nickel, Iron and Lead in different matrixes after solid phase extraction on Sodium dodecyl sulfate (SDS) coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1,3-propanediimine chelates”, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 304, pp. 1-34.
  52. Greenwood N. N, Earnshaw (1997), *Chemistry of the elements* Vol 2, pp 1201-1226.

53. Hasan Cesur (2002), "Determination of Manganese, Copper, Cadmium and Lead by F-AAS after Solid-Phase Extraction of their Phenylpiperazine Dithiocarbamate Complexes on Activated Carbon", *Turk J Chem* Vol. 27, pp. 307 - 314.
54. Hayao Sakamoto, Yasuyo Susa, Hiromi Ishiyama, Takashi Tomiyasu, Katsuro (2001), "Determination of trace Amounts of Total Arsenic in Environmental samples by Hydride Generation Flow Injection – AAS Using a Mixed Acid as a pretreatment Agent" *Analytical sciences* Vol.17. pp. 1067-1071.
55. Hongmei Jiang, Bin Hu, Beibei Chen, Linbo Xia (2009), "Hollow fiber liquid phase microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of arsenic (III) and arsenic (V) in fresh waters and human hair extracts", *Analytica Chimica Acta* 634, pp.15-21.
56. M. Horvat, V. Lupsina (1991), "Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapour atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta* Vol. 243, pp. 71-79.
57. Ibrahim. N, Mustafa. S (2003), "The uses of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) impregnated amborsorb 563 resin on the solid phase extraction of traces heavy metal ions and determination by atomic absorption spectrometry", *Talanta* Vol. 60, pp. 221-231.
58. Ildikó Ipolyi, Péter Fodor (2000), "Development of analytical systems for the simultaneous determination of the speciation of arsenic [As(III), methylarsonic acid, dimethylarsinic acid, As(V)] and selenium [Se(IV), Se(VI)]", *Analytica Chimica Acta* Vol.413, pp.13–23.
59. M. D. Ioannidou, G. A. Zachariadis, A. N. Anthemidis and J. A. Stratis (2005), "Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Talanta* Vol. 65, pp. 92-97.
60. Jamshid L. Manzoori, Mohammad H. Sorouraddin and A. M. Haji Shabani (1998), "Determination of mercury by cold vapour atomic absorption spectrometry after preconcentration with dithizone immobilized on surfactant-coated alumina", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* Vol. 13, pp. 305–308.

61. Jing Fan, Yuxia Qin, Cunling Ye, Pingan Peng, Chunlai Wu (2008), "Preparation of the diphenylcarbazone-functionalized silica gel and its application to on-line selective solid-phase extraction and determination of mercury by flow-injection spectrophotometry", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 150, pp. 343–350.
62. Joseph J. Topping and William A. MacCrehan (1974), "Preconcentration and determination of cadmium in water by reversed-phase column chromatography and atomic absorption", *Talanta* Vol.21(12), pp.1281-1286.
63. Kazimierz Wrobel, Katarzyna Wrobel, Bryan Parker, Sasi S. Kannamkumarath., Joseph A. Caruso (2002), "Determination of As(III), As(V), monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid and arsenobetaine by HPLC-ICP-/MS: analysis of reference materials, fish tissues and urine", *Talanta* Vol. 58, pp. 899-/907.
64. M. Nasiddurin Khan, Aila Sarwar (2001), *Analytical Sciences*, vol.17, pp 1195-1197.
65. K. Kilian, K. pyzynska (2001), "Preconcentration of metal ions on porphyrin-modified sorbents as pretreatment step in AAS determination", *Fresenius J. Anal. Chem* Vol. 371, pp. 1076.
66. A. Krata, E.Bulska (2005), "Critical evaluation of analytical performance of atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry for mercury determination", *Spectrochimica Acta* Vol. 60, pp.345.
67. M. Kumaresan and P. Riyazuddin (2001), "Overview of speciation chemistry of arsenic", *Current science* Vol.80, pp.7-9.
68. Kuo-Feng Hwang, Chin-Chen Chang (2002), "A fast pixel mapping algorithm using principal component analysis" *Pattern Recognition Letters* Vol. 23, pp. 1747 – 1753.
69. Kyue Hyung Lee, Yoshiki Muraoka, Mitsuko Oshima and Shoji Motomizu (2004), "Determination of heavy metals and rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after solid phase preconcentration with chelating resin fibers and anion exchange filters", *Analytical sciences* Vol. 20, pp. 12-19.
70. Ma Xiaogou, Huang Bei and Cheng Meiqing (2007), "Analysis of trace mercury in water by solid phase extraction using dithizone modified nanometer

titanium dioxide and cold vapour atomic absorption spectrometry”, *Rare metals* Vol 26, pp.541-549.

71. M. E. Mahmoud, M. M. Osman, M. E. Amer (2000), “Slective preconcentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel loaded dithizone phases”, *Analytica Chimica Acta* Vol. 415, pp.33-38.
72. Mari Pantsar-Kallio, Satu-Pia Mujunen, George Hatzimihalis, Paul Koutoudes, Pentti Minkkinen, Philip J. Wilkie, Michael A. Connor (1999), “Multivariate data analysis of key pollutants in sewage samples: a case study”, *Analytica Chimica Acta* 393, pp. 181 – 191.
73. Marta O. Luconi, Roberto A. Olsina, Liliana P. Fernorndez and M. Fernanda Silva (2006), “Determination of lead in human saliva by combined cloud point extraction–capillary zone electrophoresis with indirect UV detection”, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 128, issues 2-3, pp. 240-246.
74. Masataka Hiraide, Junichi Iwasawa, Hiroshi Kawaguchi (1997), “Collection of trace heavy metals complexed with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate on surfactant-coated alumina sorbents”, *Talanta* 44, pp.231-237.
75. Masataka Hirade and JunJi hori (1999), “Enrichment of Metal-APDC complexes on Admicelle-coated Alumina for Water Analysis”, *Analytical sciences* Vol. 15, pp. 1055-1058.
76. Masatoshi morita, Jun Yoshinaga and John S.Edmonds (1998), “The determination of mercury species in enviromental and biological samples”, *Pure & Appl.Chem* Vol.70, No.8, pp.1585-1615.
77. MD. Masud Karim (2000), “Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh”, *Water Research* Vol. 34(1), 304 – 310.
78. J. M. McArthur, P. Ravenscroft, S. Safiullah, M. F. Thirlwall (2001), “Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh”, *Water Resources Research* Vol. 37(1), pp. 109-117.
79. Mehrorang Ghaedi (2006), “Highly Selective and Sensitive, Preconcentration of Mercury Ion andDetermination by Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy”, *Analytical Letters* Vol.39, pp.1171-1185.
80. Mehrorang Ghaedi, Khodabakhsh Niknam, Ardeshir Shokrollahi, Ebrahim Niknam, Hamid Reza Rajab, Mustafa Soylak (2008), “Flame atomic

absorption spectrometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction using modified sodium dodecyl sulfate coated on alumina”, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 155, pp. 121–127.

81. Mingli Chen, Yumei Huo, Jianhua Wang (2008), “Speciation of inorganic arsenic in a sequential injection dual mini-column system coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry”, *Talanta* Vol 112, pp. 321-327.
82. S. Mishra, R.M. Tripathi, S. Bhalke, V.K. Shukla, V. D. Puranik (2005), “Determination of methylmercury and mercury(II) in a marine ecosystem using solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry” *Analytica Chimica Acta* Vol. 551, pp. 192-198.
83. M. Morita, J. S. Edmonds (1992), “Determination of Arsenic species in Environmental and Biological samples”, *Pure and Applied Chemistry* Vol. 64(4), pp. 575 – 590.
84. Nguyen Trong Ngo, Nguyen Thanh Binh, Truong Y, Nguyen Van Phuc, Le Nhu Sieu, Le Ngoc Chung (2000), “Method for simultaneous determination of cadmium, mercury and selenium in the marine environment by neutron activation analysis”, *Tạp chí phân tích Hoá, Lý và Sinh học* Tập 5(1), pp.52-55.
85. Tong Thanh Ngoc (2003), *Arsenic pollution in groundwater in the Red River Delta*,  
<http://www.unescap.org/.../arsenic/Arsenic%20pollution%20in%20groundwater%20in%20the%20Red%20River%20delta..pdf>
86. Nonye Onyewuenyi and Grainne Moran (1994), “Determination of trace amounts of Mercury (II) by Total Fluorescence Quenching using 1,10-phenanthroline and eosin”, *Talanta* Vol.25, pp 210-215.
87. Orenellna Abollio, Maurino Aceol, Giovanni (1995), *Anal Chim Acta* 305, pp 200-206.
88. Peter Heitland and Helmut D. Koster (2006), “Biomonitoring of 30 trace elements in urine of children and adults by ICP-MS”, *Clinica Chimica Acta* Vol. 365, Issues 1-2, pp. 310-318.
89. Porlada Daorattanachal, Fuangfa Unob, Apichat Imyim (2005), “Multi-element preconcentration of heavy metal ions from aqueous solution by APDC impregnated activated carbon”, *Talanta* Vol. 67, pp. 59-64.

90. Pratap Chutia, Shigeru Kato, Toshinori Kojima, Shigeo Satokawa (2009), “Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites”, *Journal of Hazardous Materials* 162, pp.204–211.
91. Qiufen Hu, Guangyu Yang, Jiayuan Yin, Yun Yao (2002), “Determination of trace lead, cadmium and mercury by on-line column enrichment followed by RP- HPLC as metal-tetra-(4-bromophenyl)-porphyrin chelates”, *Talanta* Vol.57, pp.751-756.
92. N. Rajesh, G. Gurulakshmanan (2008), “Solid phase extraction and spectrophotometric determination of mercury by adsorption of its diphenylthiocarbazonate complex on an alumina column”, *Spectrochimica Acta Part A* 69, pp. 391–395.
93. Richard Schaeffer, Csilla Soeroes, Ildiko Ipolyi, Peter Fodor, Nikolaos S. Thomaidis (2005), “Determination of arsenic species in seafood samples from the Aegean Sea by liquid chromatography–(photo-oxidation)–hydride generation–atomic fluorescence spectrometry”, *Analytica Chimica Acta* Vol.547, 109–118.
94. Ritsuko Hori, Junji Sugiyama (2003), “ A combined FT-IR microscopy and principal component analysis on softwood cell walls”, *Carbohydrate Polymers* Vol. 52, Issue 4, pp 449-453.
95. Robert S. DeSanto (1984), “Heavy Metals in Natural Waters”, *Springer-Verlag New York*, pp28- 32, 46-50, 88-94, 115-119.
96. Roy J. Irwin (1997), *Environmental contaminants encyclopedia, Arsenic entry*, National Park Service, USA.
97. Saadia R. Tariq, Munir H. Shah, N. Shaheen, M. Jaffar, A. Khalique (2008), “Statistical source identification of metals in groundwater exposed to industrial contamination”, *Environ Monit Assess* Vol. 238, pp. 159 – 165.
98. R. Saran, T. S. Basu Baul (1994), “Determination of submicrogram amounts of mercury (II) with 5-(2-carbomethoxyphenyl) azo-8-quinolinol in presence of anionic surfactant by derivative spectrophotometry”. *Talanta* Vol. 41, No.9, pp. 1537-1544.
99. V. K. Saxena, Sanjeev Kumar and V. S. Singh (2004), “Occurrence,

- behaviour and speciation of arsenic in groundwater”, *Current Science* Vol.86(2), pp.281 – 284.
100. Serife Tokalioğlu, Senol Kartal (2004), “Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri” Turkey Vol. 25, pp. 523-531.
  101. Shabani A. M. H, Dadfarnia. S, Dehghani. Z (2009), “On-line solid phase extraction system using 1, 10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium”, *Talanta* Vol. 79, pp. 1066-1070
  102. Shayessteh Dadfarnia, Ali Mohammed Salmanzadeh, and Ali Mohammed Haji Shabani (2002), “Preconcentration and Determination of Mercury(II) and Methylmercury in Waters by Immobilized 1,5-Diphenylcarbazone and Cold Vapor Atomic Absorption spectrometry”, *Talanta* Vol. 23(12), pp. 1719-1723.
  103. Simpson N. J. K (2000), *Solid-phase Extraction*, Marcel Dekker Inc, USA.
  104. P. L. Smedly, PG Kiniburgh(2002), “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters”, *Applied Geochemistry* Vol. 17, pp. 517-568.
  105. Sunbaek Bang, Manish Patel, Lee Lippincott, Xiaoguang Meng (2005), “Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent”, *Chemosphere* Vol. 21, pp.389-397.
  106. Susan C. Hight, John Cheng (2006), “Determination of methylmercury and estimation of total mercury in seafood using high performance liquid chromatography (HPLC) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) method development and validation”, *Analytica Chimica Acta* Vol.567, pp.160-172.
  107. Taicheng Duan, Xuejie Song, Jingwei Xu, Pengran Guo, Hangting Chen, Hongfei Li (2006), “Determination of Hg(II) in waters by on-line preconcentration using Cyanex 923 as a sorbent - Cold vapor atomic absorption spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B* 61, pp. 1069–1073.
  108. The Department of Health and Human Services (2005), *Report on Carcinogens*, Vol.11.

<http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/eleventh/profiles/s015arse.pdf>

109. Tingzhi Su, Xiaohong Guan, Guowei Gu, Jianmin Wang (2008), “Adsorption characteristics of As(V), Se(IV), and V(V) onto activated alumina: Effects of pH, surface loading, and ionic strength”, *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 326, pp. 347–353.
110. Valerie Camel (2003), “Solid phase extraction of trace elements”, *Spectrochimica Acta Part B* 58, pp. 1177-1233.
111. A. van Geen, K. Radloff, Z. Aziz, Z. Cheng, M. R. Huq, K. M. Ahmed, B. Weinman, S. Goodbred, H. B. Jung, Y. Zheng, M. Berg, P. T. K. Trang, L. Charlet, J. Metral, D. Tisserand, S. Guillot, S. Chakraborty, A.P. Gajurel, B. N. Upreti (2008), “Comparison of arsenic concentrations in simultaneously-collected groundwater and aquifer particles from Bangladesh, India, Vietnam, and Nepal”, *Applied Geochemistry* Vol. 23, pp. 3244–3251.
112. E. Vassileva, N. Furuta (2001), “Application of high-surface-area ZrO<sub>2</sub> in preconcentration and determination of 18 elements by on-line flow injection with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, *Fresenius J. Ana. Chem* Vol. 370, pp. 52.
113. Weizhu Yang, Qun Hu, Jing Ma, Liming wang, Guangyu Yang and Gang Xie (2006), “Solid phase extraction and spectrophotometric Determination of mercury in Tobacco and Tobacco Additives with 5-(p-aminobenzylidene)-thiorhodanine (ABTR)”, *Talanta* Vol.17, No.5, pp. 1039-1044.
114. William E. Brooks (2002), *Arsenic*, Geological Surveys Minerals Yearbook, U.S.
115. Xianzhong Cheng, Xuefang Sun, Cunjie Hu and Chao Chang (2010), “Arsenic speciation analysis in Environmental water by HG-AFS after solid-phase Extraction Using Mutiwalled Carbon Nanotubes”, *Advanced Materials research* Vol. 113-116, pp. 76-80.
116. Xiao-Hong Guan, Tingzhi Su, Jianmin Wang (2008), “Quantifying effects of pH and surface loading on arsenic adsorption on NanoActive alumina using a speciation-based model”, *Journal of Hazardous Materials*, pp. 1-7.
117. Xiaodan Wang, Genwei Cheng, Xianghao Zhong and Mai – Heli (2008), “Trace elements in sub-alpine forest soils on the eastern edge of the Tibetan Plateau, China”, *Environ Geol* Vol. 356, pp. 1123-1132.



118. Yanhong Wu, Xinhua Hou, Xiaoying Cheng, Shuchun Yao, Weilan Xia, Sumin Wang (2006), “Combining geochemical and statistical methods to distinguish anthropogenic source of metals in lacustrine sediment: a case study in Dongjiu Lake, Taihu Lake catchment, China”, *Environ Geol* Vol.52, pp. 1467 – 1474.
119. Yong Cai, Rudolf Jaffe, Ronald Jones (1997), “Ethylmercury in the soil and sediments of the Florida Everglades”, *Environmental science & technology* Vol.31, No.1, pp. 302-305.
120. Yong Cai, Myron Georgiadis, James W. Fourqurean (2000), “Determination of arsenic in seagrass using inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B* 55, pp. 1411-1422.
121. Han Yongming, Du Peixuan, Cao Junji, Eric S. Posmentier (2006), “Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi’an, Central China”, *Sciencedirect, Science of the Total Environment* 355, pp.176– 186.
122. Yongwen Liu, Xijun Chang, Dong Yang, Yong Guo, Shuangming Meng (2005), “Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene – vinylpyridine copolymers”, *ScienceDirect, Analytica Chimica Acta* 538, pp. 85–91.
123. G. A. Zachariadis, A. N. Anthemidis, P. G. Bettas, J. A. Stratis (2002), “Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry”, *Talanta* Vol.57, pp. 919.
124. Zhilong Gong, Xiufen Lu, Mingsheng Ma, Corinna Watt, X. Chris Le (2002), “Arsenic speciation analysis”, *Talanta* Vol.58, pp. 77–96.
125. Zoltan Mester, Ralph Sturgeon, Janusz Pawliszyn (2001), “Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation”, *Spectrochimica Acta Part B* 56, pp. 233-260.