

Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr trên vỏ trấu và ứng dụng xử lý tách Cr khỏi nguồn nước thải

Lê Thị Tình

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên;
Chuyên ngành: Hóa Phân tích; Mã số: 60.44.29;
Người hướng dẫn: PGS.TS. Nguyễn Xuân Trung
Năm bảo vệ: 2011

Abstract: Nghiên cứu tối ưu hóa các điều kiện xác định Crom bằng phương pháp đo độ hấp thụ quang của phức màu giữa Cr(VI) với thuốc thử Diphenylcarbazid. Chế tạo vật liệu hấp phụ vỏ trấu biến tính. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu đối với Cr(VI), Cr(III). Nghiên cứu ảnh hưởng các điều kiện pH, nồng độ của chất bị hấp phụ, thời gian và ảnh hưởng của các ion kim loại đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Áp dụng xử lý mẫu thực tế.

Keywords: Hóa phân tích; Vỏ trấu; Nước thải; Ô nhiễm nước; Kim loại nặng; Crôm

Content

Nước là một tài nguyên vô tận, giữ một vai trò quan trọng trong quá trình hình thành và phát triển sinh quyển. Không thể có sự sống khi không có nước. Nước đóng vai trò quan trọng trong sản xuất công nghiệp, nông nghiệp và đời sống ...

Ngày nay, cùng với sự phát triển kinh tế, khoa học kỹ thuật và cuộc sống của con người được nâng cao, thì nhu cầu về nước ngày càng nhiều, nhưng sự ô nhiễm môi trường nước xảy ra ngày một nghiêm trọng hơn. Đặc biệt là ô nhiễm các kim loại nặng, những kim loại này có liên quan trực tiếp đến biến đổi gen, ung thư, cũng như ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường ngay cả ở hàm lượng nhỏ(ví dụ Cr). Với mục tiêu là tìm kiếm vật liệu rẻ tiền, dễ kiếm, có thể tái tạo được để hấp phụ, loại bỏ kim loại nặng trong nước là vấn đề chúng tôi lựa chọn.

Vỏ trấu là phụ phẩm của nông nghiệp, rẻ tiền, dễ kiếm, không làm nguồn nước bị ô nhiễm. Mặt khác Việt Nam là một nước có nguồn phế thải nông nghiệp dồi dào song việc sử dụng chúng vào việc chế tạo vật liệu hấp phụ nhằm xử lý nước thải còn ít được quan tâm, chúng tôi hy vọng rằng vật liệu này có thể ứng dụng vào xử lý kim loại nặng có trong nguồn nước bị ô nhiễm, góp phần làm cho môi trường xanh – sạch – đẹp.

NỘI DUNG LUẬN VĂN

I. Lý do chọn đề tài

Với mục tiêu là tìm kiếm vật liệu mới để hấp phụ, loại bỏ kim loại nặng trong nguồn nước bị ô nhiễm.

II. Mục đích nghiên cứu.

Tìm kiếm vật liệu rẻ tiền, dễ kiếm, có thể tái tạo được để hấp phụ, loại bỏ kim loại nặng trong nước, không làm nguồn nước bị ô nhiễm.

III. Tóm tắt luận văn

Tổng quan

1. Độc tính của Crom.

Crom có đặc tính lý học (bền ở nhiệt độ cao, khó oxi hoá, cứng và tạo màu tốt...) nên được sử dụng rộng rãi. Vì vậy mà tác hại của nó gây ra ngày càng nhiều. Kết quả nghiên cứu cho thấy Cr(VI) dù chỉ với một lượng nhỏ cũng là nguyên nhân chính ảnh hưởng trực tiếp đến sức khoẻ con người. Chính vì vậy, việc xác định hàm lượng và loại bỏ Crom là cần thiết nhằm đảm bảo có nước sạch cho sinh hoạt, cho sản xuất và làm trong sạch môi trường.

2. Các phương pháp tách loại Crom.

Có rất nhiều phương pháp để xử lý, tách loại kim loại nặng nói chung và Crom trong nước thải nói riêng: Phương pháp kết tủa, phương pháp trao đổi ion, phương pháp hấp phụ... Phương pháp hấp phụ là phương pháp được áp dụng rộng rãi và rất khả thi, vật liệu hấp phụ đa dạng và phong phú. Một trong những vật liệu sử dụng để hấp phụ kim loại nặng trong nước thải đang được nhiều người quan tâm đó là các vật liệu có nguồn gốc tự nhiên, các phụ phẩm của nông nghiệp.

Thực nghiệm.

1. Chuẩn bị vật liệu

- Chuẩn bị vỏ trấu. Cân 0,5 kg vỏ trấu rửa sạch, đun với nước cất 2 lần ở nhiệt độ 30°C , thời gian 5 giờ, đem sấy ở nhiệt độ 80°C thời gian 24 giờ. Sau đó nghiền nhỏ với kích thước $\Phi = 0,3 \text{ mm}$, đem sấy lại và bảo quản trong bình hút ẩm ta được vật liệu vỏ trấu (VL1).

- Chuẩn bị vỏ trấu biến tính với HCHO

Lấy vỏ trấu rửa sạch đun với HCHO với tỉ lệ 200g/l ở nhiệt độ 30⁰C, thời gian 5 giờ, rửa sạch hết HCHO bằng nước cất, đem sấy ở nhiệt độ 80⁰C thời gian 24 giờ, nghiền nhỏ với kích thước $\Phi = 0,3$ mm, đem sấy lại và bảo quản trong bình hút ẩm ta được vật liệu VL2.

Kết quả và thảo luận

1. Tối ưu hóa các điều kiện xác định Crom bằng phương pháp đo quang với thuốc thử ĐPC.

Qua khảo sát chúng tôi đã chọn được các điều kiện tối ưu sau.

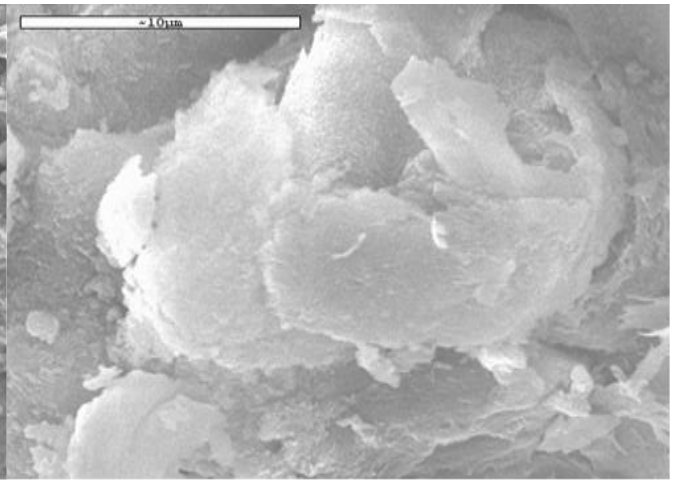
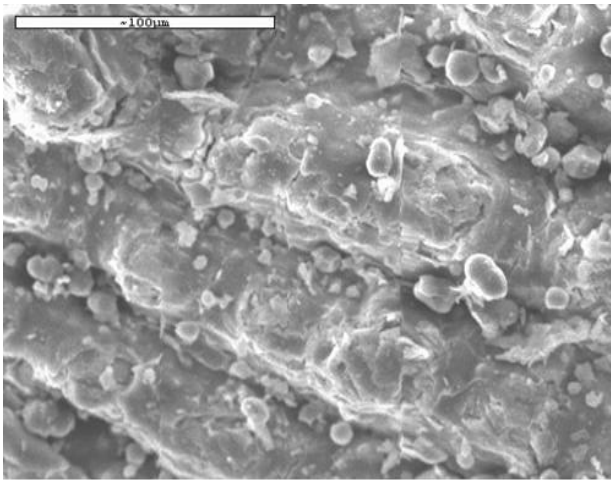
Danh mục các yếu tố	Đơn Vị	Giới hạn về nồng độ
Bước sóng	nm	540
nồng độ axit	M	4.10^{-2}
Nồng độ thuốc thử	%	0,008
Thời gian đo phức	Phút	10 – 45
Khoảng tuyến tính của phép đo	ppm	0,1 – 1,1
LOD	ppm	0,0101
LOQ	ppm	0,0338
Độ lệch chuẩn (S)		0,0027928
Phương sai mẫu (S^2)		$7,8.10^{-6}$
Hệ số biến động của phép đo CV	%	0,89

2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr

2.1. Xác định hình dạng và nhóm chức của vật liệu.

a. Xác định hình dạng vật liệu

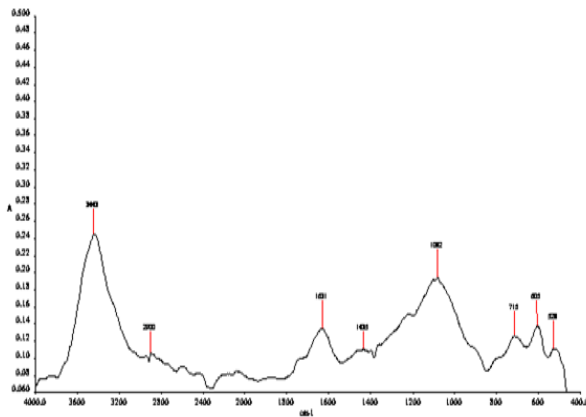
Mẫu vật liệu được đưa vào máy hiển vi điện tử quét JFM – 5410 LV của hãng YEOL – Nhật Bản thuộc Trung tâm khoa học vật liệu – Khoa Vật lý – Trường ĐHKHTN. Các hình chụp được là ở các độ phóng đại khác nhau.



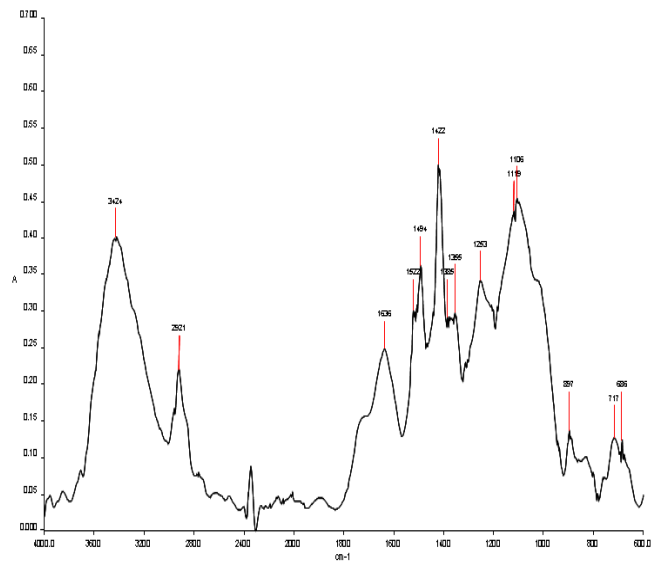
Từ hình trên ta thấy các mảnh vỏ trấu có cấu trúc xốp, HCHO phủ lên bao bọc các mảnh vỏ trấu và chúng gắn kết lại với nhau tạo ra các mao quản làm tăng độ xốp của vật liệu. Do vậy chúng có thể hấp phụ các ion kim loại dễ dàng.

b. Xác định nhóm chức bằng phổ hồng ngoại.

Phổ hồng ngoại được thực hiện trên máy GX – PerkinElmer – USA của bộ môn hóa vật liệu – Khoa hóa – Trường ĐHKHTN.



Phổ hồng ngoại của vật liệu (VL2) trước khi hấp phụ



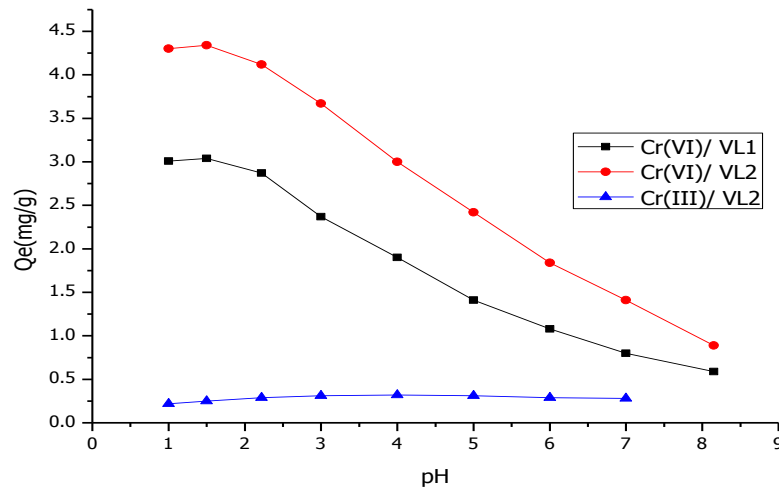
Phổ hồng ngoại của vật liệu (VL2) sau khi hấp phụ

Nhìn vào phổ hồng ngoại trước và sau khi hấp phụ. Ta có thể nhận thấy dễ dàng khi đã hấp phụ các đỉnh pic thay đổi rất lớn điều đó chứng tỏ các nhóm chức đã tham gia quá trình hấp phụ.

2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Crom của vật liệu theo phương pháp tĩnh.

2.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

Chuẩn bị 1 dãy bình chứa 0,2 g vật liệu có thêm các dung dịch Cr^{+6} 20ppm với giá trị pH thay đổi 1 ÷ 8, dung dịch Cr(III) 19,84ppm có giá trị pH = 1 ÷ 6. Tất cả các mẫu đều được lắc với cùng tốc độ 150 vòng/ phút trong thời gian 4 giờ ở nhiệt độ phòng thí nghiệm. Sau đó đem lọc, xác định nồng độ Crom còn lại bằng phương pháp đo quang cho kết quả như sau.



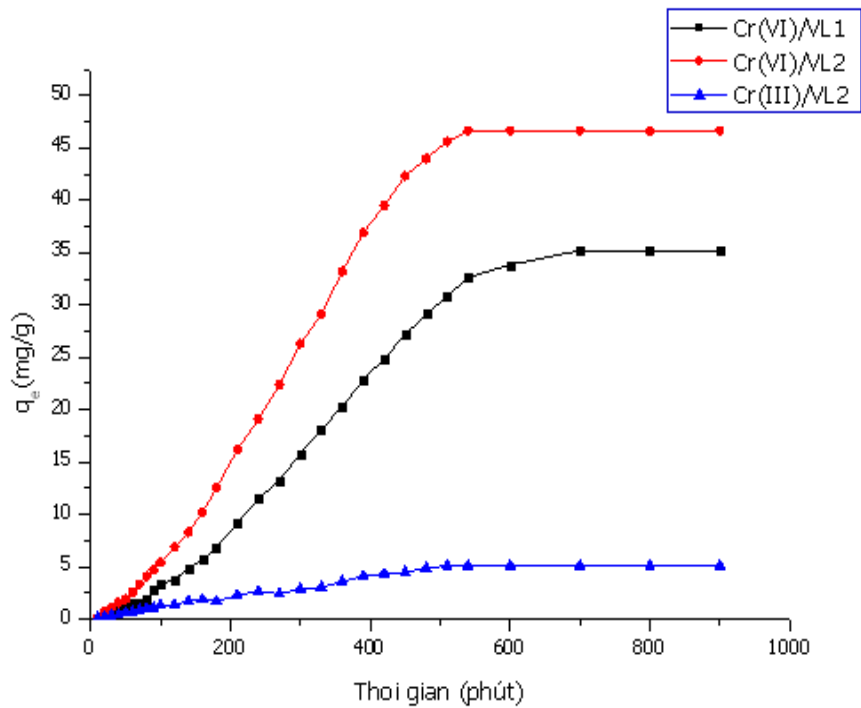
Đường biểu diễn sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ của vật liệu vào pH dung dịch.

Vậy chúng tôi chọn pH = 1,5 cho các thí nghiệm tiếp theo. Từ kết quả trên cho thấy VL2 hấp phụ Cr(VI) tốt hơn VL1.

Cr(III) bị hấp phụ rất ít trong khoảng pH rộng. Do vậy chúng tôi lựa chọn pH = 1,5 chung cho các thí nghiệm nghiên cứu khả năng hấp phụ của Cr(VI), Cr(III) tiếp theo.

2.2.2. Ảnh hưởng của thời gian

Chúng tôi tiến hành như trên khảo sát thời gian từ 10 đến 210 phút. kết quả được chỉ ra ở hình sau.



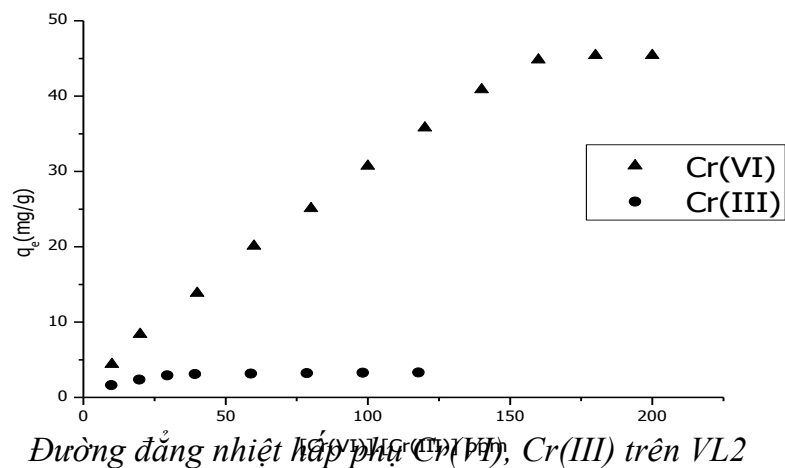
Hình 3.11:

Ảnh hưởng của thời gian tới quá trình hấp phụ của vật liệu

Nhận xét: Từ kết quả trên chúng tôi thấy thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu đối với Cr(VI) và Cr(III) là 8,5 giờ đến 9 giờ. Do vậy các quá trình khảo sát tiếp theo chúng tôi chọn thời gian hấp phụ là 9 giờ.

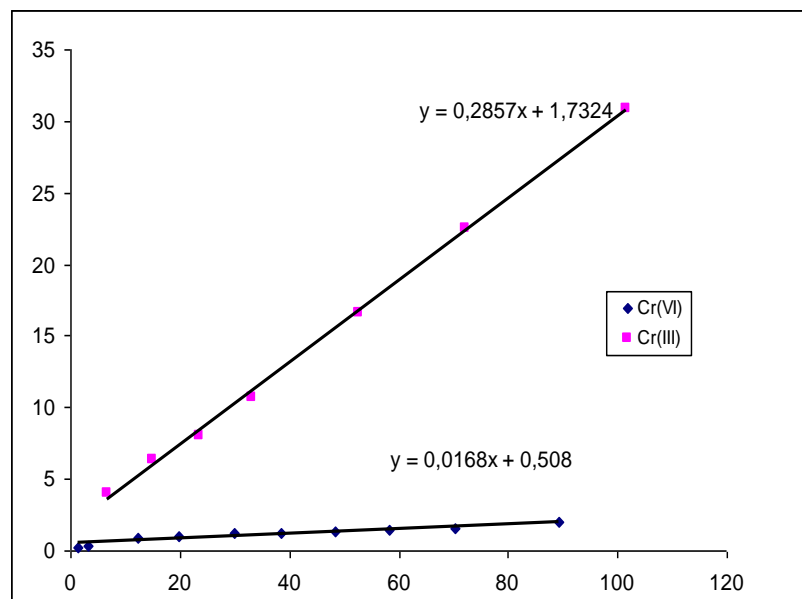
3.2.2.3. Khảo sát nồng độ ban đầu Cr(VI), Cr(III) đến khả năng hấp phụ.

Chúng tôi lấy các bình nón đánh số thứ tự, mỗi bình chứa 0,2 gam VL2. Thêm 100 ml dung dịch Cr(VI) và Cr(III) có nồng độ khác nhau, điều chỉnh pH= 1,5. Lắc 9 giờ với tốc độ dòng 150 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng thí nghiệm. Sau đó xác định nồng độ Crom còn lại bằng phương pháp đo quang với thuốc thử ĐPC. Cho Kết quả sau.



Đường đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI), Cr(III) trên VL2

Từ kết quả trên chúng tôi xác định dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số Langmuir.



Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Khi đó tính được giá trị hằng số Langmuir và dung lượng hấp phụ cực đại.

Đối với Cr(VI): $\text{tg}\alpha = 1/q_{\text{max}} \Rightarrow q_{\text{max}} = 1/\text{tg}\alpha = 1/0,0168 = 59,52 \text{ (mg/g)}$

$$b = 1/K \cdot q_{\text{max}} \Rightarrow K = 1/b \cdot q_{\text{max}} = 1/0,508 \cdot 59,52 = 0,033$$

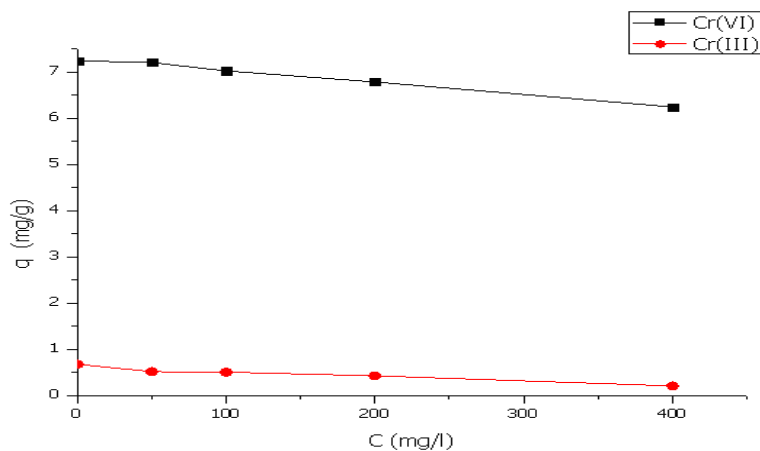
Đối với Cr(III): $\text{tg}\alpha = 1/q_{\text{max}} \Rightarrow q_{\text{max}} = 1/\text{tg}\alpha = 1/0,2857 = 3,5 \text{ (mg/g)}$

$$b = 1/K \cdot q_{\text{max}} \Rightarrow K = 1/b \cdot q_{\text{max}} = 1/1,7324 \cdot 3,5 = 0,1649$$

3.2.2.4. Khảo sát ảnh hưởng cạnh tranh của các ion.

Để khảo sát ảnh hưởng của các ion tới khả năng hấp phụ của Cr(VI), Cr(III) lên vật liệu (VL2). Chúng tôi chuẩn bị các bình nón, cho các dung dịch khảo sát như đã nói ở trên có thêm các cation đệm lắc ở tốc độ 150 vòng/phút. Sau 9h, xác định nồng độ Crom còn lại trong dung dịch bằng phương pháp đo quang. Kết quả thu được dưới đây.

*** Ảnh hưởng đồng thời của các ion Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+}**



Hình 3.18: Dung lượng hấp phụ của Cr(VI), Cr(III) khi có mặt Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} .

Từ kết quả trên ta thấy, khi có mặt một lượng lớn các ion kim loại đặc biệt là các ion kim loại nặng thì dung lượng hấp phụ Cr giảm.

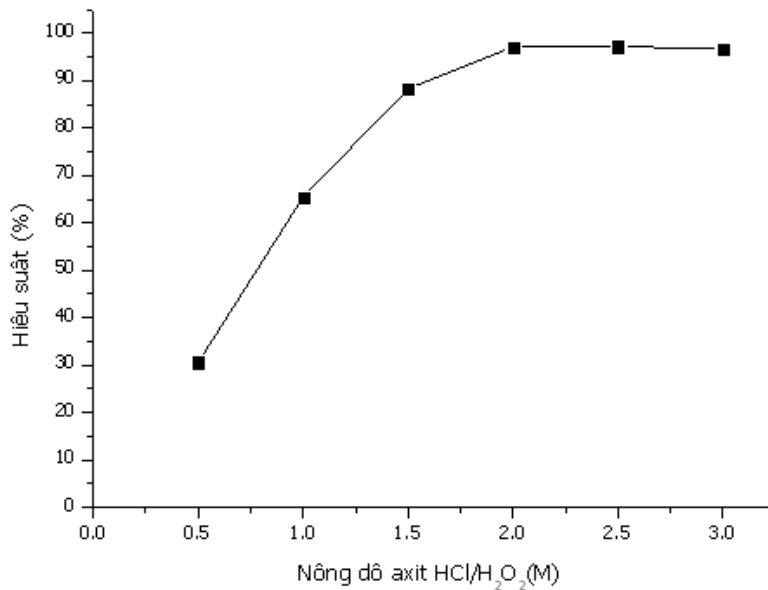
3.2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu ở điều kiện động.

3.2.3.1. Khảo sát dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu.

Cho 1,00 gam VL2 vào cột hấp phụ có chiều dài 8cm, đường kính của cột 0,8cm và được định vị trên giá hấp phụ. Dung dịch Cr(VI) nồng độ 10ppm, Cr(III) nồng độ 9,82ppm ở pH=1,5 được chảy liên tục qua cột với tốc độ 1ml/phút cho tới khi nồng độ Crom đi ra khỏi cột bằng nồng độ đi vào thì dừng lại. Giải hấp lượng Crom bị giữ trên cột bằng 30ml HCL2M/H₂O₂ 0,1%. Xác định lượng Crom được rửa giải bằng phương pháp đo quang với thuốc thử ĐPC. Kết quả thu được dung lượng hấp phụ cực đại đối với Cr(VI) là 62,5mg/g, Cr(III) là 2,85 mg/g.

3.2.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của bản chất, nồng độ dung dịch rửa giải.

Chúng tôi tiến hành như trên và thay đổi nồng độ chất rửa giải HCl từ 0,5 đến 3M cho kết quả sau.

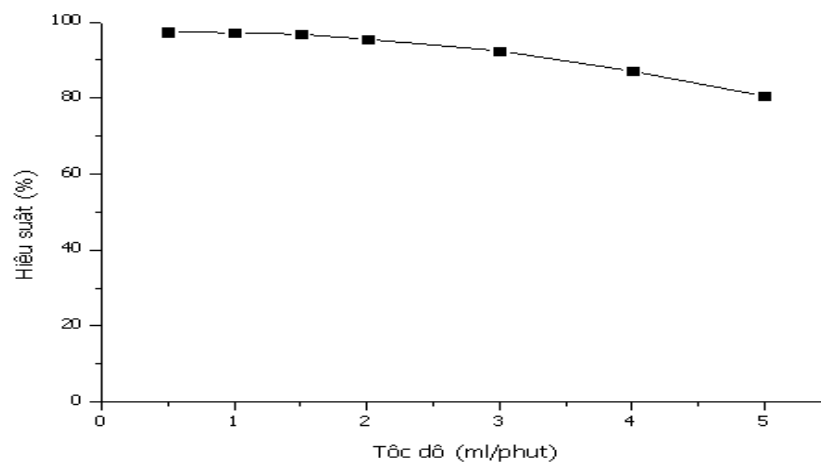


Đồ thị sự phụ thuộc hiệu suất rửa giải vào nồng độ axit HCl

Nhận xét: Nhìn vào bảng kết quả ta thấy tác nhân rửa giải là HCl 3M là tốt nhất nhưng nồng độ này dễ làm phân hủy vật liệu. Do vậy chúng tôi chọn tác nhân rửa giải là HCl 2M/H₂O₂ 0,1%

2.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ nạp mẫu đến khả năng hấp thu của Cr(VI) lên vật liệu (VL2)

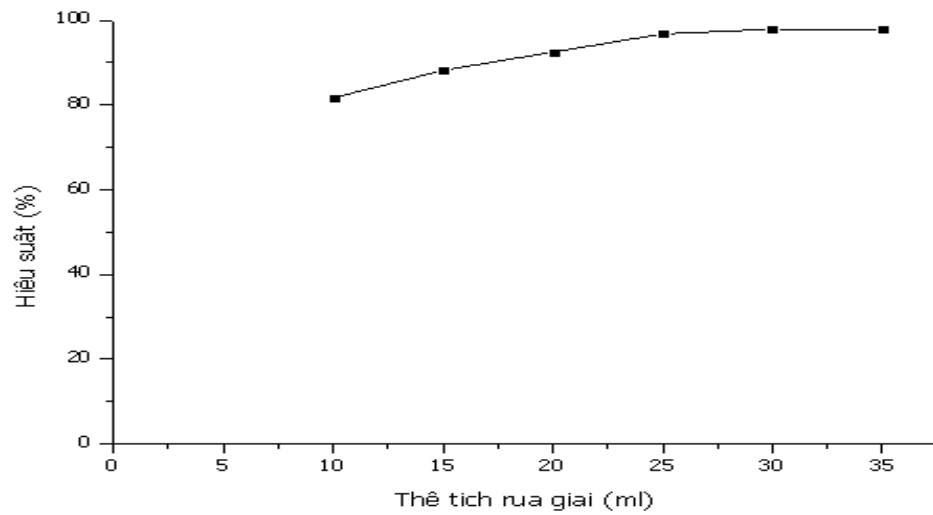
Chuẩn bị các cột hấp phụ chứa 1,00gam VL2. Cho các dung dịch chất phân tích trên chảy qua cột hấp phụ với các tốc độ khác nhau từ 1 - 5ml/phút. Sau đó ta tiến hành rửa giải bằng 30,0 ml HCl 2M/H₂O₂ 0,1%. Thu toàn bộ dung dịch rửa giải đem xác định Cr(VI) bằng phép đo độ hấp thụ quang. Kết quả thu được ở hình sau



Hình 3.20: Đồ thị sự phụ thuộc hiệu suất thu hồi vào tốc độ nạp mẫu

Từ kết quả trên ta thấy nếu duy trì tốc độ từ 0,5 – 1,5ml/phút là thích hợp. Tuy nhiên tốc độ quá chậm thì tốn nhiều thời gian. Do vậy chúng tôi chọn tốc độ nạp mẫu là 1,0 ml/phút cho các nghiên cứu về sau.

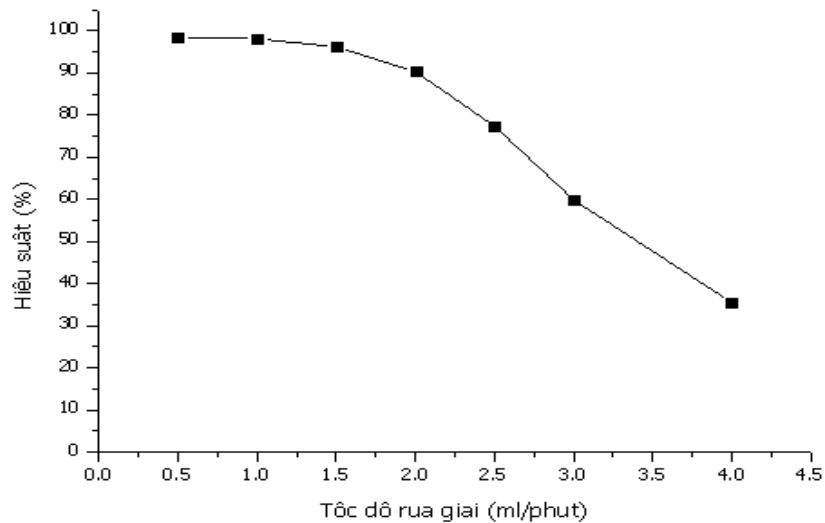
2.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của thể tích rửa giải.



Hình 3.21: Đồ thị sự phụ thuộc hiệu suất rửa giải vào thể tích rửa giải

Nhìn vào kết quả trên ta thấy thể tích rửa giải tốt nhất là 30ml HCl 2M/H₂O₂ 0,1%.

2.3.5. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ rửa giải đến hiệu suất rửa giải.



Hình 3.22: Đồ thị sự phụ thuộc hiệu suất rửa giải vào tốc độ rửa giải

Nhận xét: Từ kết quả trên ta thấy tốc độ rửa giải 0,5 ml/phút là rất tốt, nhưng tốc độ quá chậm mất nhiều thời gian. Do vậy chúng tôi chọn tốc độ 1,0 ml/phút cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.3.6. *Khảo sát ảnh hưởng của một số ion cản trở đến khả năng hấp thụ của Cr₂O₇²⁻ trên VL2*

chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của một số ion như: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Al³⁺, Fe³⁺. Dưới đây là các kết quả thu được:

Từ kết quả thực nghiệm ta thấy với nồng độ lớn các ion Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ thì mới gây ảnh hưởng tới hiệu suất thu hồi. Với Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ ảnh hưởng đáng kể khi nồng độ ion này hơn nồng độ Cr(VI) 1000 lần, Với ion Co²⁺, Fe³⁺ thì ảnh hưởng khi nồng độ này hơn nồng độ Cr(VI) 500 lần.

3.3. Thử nghiệm xử lý mẫu giả và khảo sát khả năng tái sử dụng vật liệu

Chẩn bị mẫu giả có các thành phần như mẫu thật

Bảng : Kết quả hấp phụ tách loại Crom của dung dịch mẫu giả

Thành phần chất	Lượng ban đầu (μg/l)	Tổng lượng Ban đầu (μg/l)	Lượng Crom đã hấp phụ (μg/l)	Lượng Crom còn lại (μg/l)	Hiệu suất hấp phụ (%)
Cr(VI)	90	100	98,92	1,08	98,92
			99,15	0,85	99,15
Cr(III)	10		97,42	2,58	97,42
			99,08	0,92	99,08
			98,73	1,27	98,73

Nhận xét: Từ kết quả trên có thể kết luận việc sử dụng vỏ trấu biến tính làm vật liệu hấp phụ crom trong nước thải đạt hiệu suất hấp phụ cao, có khả năng ứng dụng vật liệu này để tách crom khỏi nguồn nước thải.

**** Nghiên cứu khả năng tái sử dụng vật liệu***

Sau mỗi lần hấp phụ, rửa giải. Chúng tôi tiến hành hấp phụ và giải hấp những lần sau như lần 1. Kết quả thu được như sau.

Số lần sử dụng vật liệu	1	2	3	4	5
Hiệu suất hấp phụ (%)	100	92,65	81,36	69,37	42,63

Từ kết quả bảng trên, chúng tôi thấy vật liệu có khả năng tái sử dụng cho những lần sau, tuy nhiên hiệu suất hấp phụ giảm dần. Vì vậy cần nghiên cứu các biện pháp xử lý thích hợp để tái sử dụng vật liệu khi xử lý nguồn nước thải chứa Crom.

3.4. Thử nghiệm xử lý mẫu nước chứa Crom

Để có kết quả chính xác về hàm lượng Crom trước và sau khi xử lý. Chúng tôi gửi mẫu phân tích bằng phương pháp ICP-MS, xác định tổng lượng crom tại phòng máy Khoa hóa học – Trường Đại học khoa học tự nhiên Đại học Quốc gia Hà Nội. Kết quả thu được ghi trong bảng sau.

Bảng : Kết quả thử nghiệm xử lý mẫu nước chứa Crom

Tên mẫu nước	Ký hiệu	Lượng Crom trước khi hấp phụ ($\mu\text{g/l}$)	Lượng Crom đã hấp phụ ($\mu\text{g/l}$)	Lượng Crom còn lại sau hấp phụ ($\mu\text{g/l}$)	Lượng Crom được loại bỏ (%)
Nước thải Công ty Nhôm Sông Hồng - Việt Trì - Phú Thọ	VT1	76,43	74,87	1,56	97,95
	VT2	85,89	84,19	1,70	98,02
	VT3	81,75	79,97	1,78	97,82
Nước thải Công ty Hóa chất Z121 - Phú Ninh – Phú Thọ	VT5	29,81	29,25	0,56	98,12
	VT6	28,37	28,08	0,29	98,97

Từ kết quả nghiên cứu xử lý một số mẫu nước chứa Crom cho thấy, hiệu suất tách loại Crom của vỏ trấu khá cao (trên 90%). Từ đó ta có thể kết luận về triển vọng ứng dụng vật liệu vỏ trấu biến tính tách loại Crom khỏi nguồn nước thải.

KẾT LUẬN

Sau quá trình nghiên cứu hoàn thành luận văn thạc sĩ với nội dung đề tài: “Nghiên cứu khả năng hấp phụ crom trên vỏ trấu và ứng dụng xử lý tách crom khỏi nguồn nước thải”. Chúng tôi đã thực hiện được một số công việc sau:

1. Đã nghiên cứu tối ưu hóa các điều kiện xác định Crom bằng phương pháp trắc quang với thuốc thử Diphenylcarbazid.

Các điều kiện tối ưu xác định Crom bằng thuốc thử ĐPC như sau:

- Phổ hấp thụ ánh sáng của phức màu đạt cực đại ở bước sóng 540 nm, nồng độ axit H_2SO_4 $4.10^{-2}M$, nồng độ thuốc thử 0,008 %...

- Khảo sát ảnh hưởng của các ion đến độ hấp thụ quang của phức màu.

- Tìm được khoảng tuyến tính của phép đo: 0,1 – 1.1ppm

- Xây dựng đường chuẩn xác định Crom

- Tìm được: Giới hạn phát hiện là 0,01ppm

Giới hạn định lượng: 0,03ppm

2. Đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ Cr(VI), Cr(III) trên vật liệu VL1 và VL2:

- pH = 1,5, thời gian hấp phụ là 9 giờ.

- Đã khảo sát được ảnh hưởng của nồng độ đầu và tìm được dung lượng hấp phụ đối với Cr(VI): 59,52 (mg/g) Cr(III): 3,5(mg/g)

- Khảo sát được ảnh hưởng của các ion kim loại đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

3. Đã khảo sát khả năng hấp phụ Cr của vật liệu ở điều kiện động:

- Dung lượng hấp phụ cực đại đối với Cr(VI) là 62,5mg/g, Cr(III) là 2,85 mg/g.

- Tốc độ hấp phụ là 1,0ml/ phút, tốc độ rửa giải là 1,0ml/ phút

- Thể tích dung dịch rửa giải 30ml HCl với nồng độ 2M + H_2O_2 0,1%.

- Khảo sát ảnh hưởng của một số ion cản trở đến khả năng hấp phụ.

4. Áp dụng thử nghiệm xử lý một vài mẫu nước thải chứa Crom.

Với những gì đã làm được trong bản luận văn này, chúng tôi hy vọng đây là một đề tài hữu ích cho việc áp dụng xử lý mẫu nước thải chứa Crom. Qua nghiên cứu chúng tôi kết luận rằng có thể sử dụng vật liệu vỏ trấu biến tính để hấp phụ xử lý tách Crom khỏi nguồn nước bị ô nhiễm.

References

Tiếng Việt:

1. Nguyễn Bá Can (1962), *Phòng bệnh hóa chất*, NXB Y học.

2. Lê Văn Cát (2002), *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, trung tâm khoa học tự nhiên và công nghệ Quốc gia, NXB Thống kê – Hà Nội.
3. D.F Shriver, P.W Atkins, C.H Langford, Người dịch: Bùi Duy Cam, Vũ Đăng Độ, Lê Chí Kiên, Hoàng Nhâm, Lê Như Thanh, Doãn Anh Tú (2002), *Hóa học vô cơ*, ĐH KHTN - ĐH Quốc gia Hà Nội.
4. Nguyễn Hữu Danh (2001), *Tìm hiểu Trái đất và loài người*, NXB GD
5. Đặng Ngọc Định (2006), "*Xác định lượng vết Cr(VI) và Cr(III) bằng kỹ thuật chiết pha rắn và phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)*", Luận văn thạc sĩ khoa học, ĐHKHTN - ĐHQG Hà Nội.
6. Nguyễn Thị Thanh Hoa (2005), *Tách và xác định lượng Cr(III) và Cr(VI)*, Luận án thạc sĩ khoa học, ĐH KHTN - ĐHQG Hà Nội.
7. Phan Nguyên Hồng (2001), *Hỏi đáp về môi trường sinh thái*, NXB GD
8. Hoàng Thị Lan Hương (1994), "*Nghiên cứu các điều kiện phân chia hỗn hợp các nguyên tố đất hiếm nhóm Ytri bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion*", Luận án phó tiến sĩ khoa học, ĐH Sư phạm Hà Nội.
9. Lê Thanh Hưng, Phạm Thành Quân, Lê Minh Tâm, Nguyễn Xuân Thom(2008), "*Nghiên cứu khả năng hấp phụ và trao đổi ion của xơ dừa và vỏ trấu biến tính*", Tạp chí phát triển KH&CN, Tập 11 Số 08 Tr. 5 – 11.
10. Trần Tứ Hiếu, Từ Vọng Nghi, Nguyễn Văn Ri, Nguyễn Xuân Trung (1999), *Các phương pháp phân tích công cụ*, ĐH KHTN - ĐH Quốc gia Hà Nội.
11. Nguyễn Đắc Hy (2003), *Phát triển bền vững trong tầm nhìn của thời đại*, Viện sinh thái và môi trường, Hà Nội.
12. Lê Văn Khoa (1995), *Môi trường và ô nhiễm*, NXB Giáo dục.
13. Phạm Luận (2003), *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
14. Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga (2005), *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
15. Hoàng Nhâm (2000), *Hóa học vô cơ*, tập 3, NXB-GD.
16. 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 hoá lý sinh học T2 số 1 tr. 63-67.

17. Lâm Minh Triết, Diệp Ngọc Sương (2000), *Các phương pháp phân tích kim loại nặng trong nước và nước thải*, NXB. KHKT.
18. Vũ Thị Nha Trang (2009), ”*Tách, làm giàu, xác định lượng vết Cr(III) và Cr(VI) trong nước bằng kỹ thuật chiết pha rắn và phương pháp quang phổ*”, Luận văn thạc sĩ khoa học, ĐH KHTN - ĐHQG Hà Nội.
19. Nguyễn Bá Trinh (1994), *Công nghệ xử lý nước thải*, trung tâm KHTN và CNQG, Trung tâm thông tin liệu.
20. Nguyễn Thị Thu (2002), *Hóa keo*, NXB Đại học sư phạm Hà Nội.
21. Lê Hữu Thiêng, Phạm Thị Sang (2010), ”*Nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb^{2+} trong dung dịch nước của bã mía qua xử lý bằng axit xitric*”, Tạp chí Hóa học, T.48(4C), Tr.415-419.
22. G. Schwarzenbach, H. Flaschka, Người dịch: Đào Hữu Vinh, Lâm Ngọc Thụ (1978), *Chuẩn độ phức chất*, NXB KHKT.

Tiếng Anh:

23. Abdel-Nasser. A. El-hendawy(2003), “*Influence of HNO_3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob- based activated carbon*”. Carbon 41, 713-722
24. Aggar wal, Goyal M and Bansal RC (1997), “*Adsorption of Chromium by activated carbon from aqueous solution*”, Carbon 37: 1989.
25. Angeline M.Stoyanova (2004), “*Determination of Cr(VI) by a catalytic Spectrometric Method in the presence of p-Aminobenzoic acid*”, Turk J. Biochem, 29, p.367-375.
26. B.Narayana and Tome Cherian (2005), “ *Rapid Spectrometric Determination of trace amounts of Chromium using Variamine Blue as a chromogenic Reagent*”, J.Baz.Chem.soc, Vol.16, No.2,p.197-201.
27. Bei Wen, Xiao –Quan Shan ,Jun Lian (2002), “*Separation of Cr(III) and Cr(VI) in river and reservoir water with 8- hydroxyquinoline immobilized polyacrylonitrile fiber for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry*”, Talanta 56, p.681-687
Talanta 65,p.135-143
28. E.Clave. J. Francois. L. Billo n., B. De Jeso., M.F.Guimon (2004), “*Crude and Modified Corncobs as complexing Agents for water decontamination*”, Journal of Applied Polymer Science, vol.91, pp.820-826.

29. Foster Dee Snell and Leslie S. Ettore (1970), "Encyclopedia of Analytical Chemistry", Vol 9, p.633-641.
30. H.D. Revanasiddappa and T.N. Kiran Kidmar (2002), "Rapid spectrophotometric determination of chromium with trifluoroacetic Hydrochloride", Anal. 47, p.311.
31. Hoekstra, A.Y. (2006), "The Global Dimension of Water Governance: Nine Reasons for Global Arrangements in Order to Cope with Local Problems". Value of Water Research Report Series No. 20 UNESCO-IHE Institute for Water Education.
32. Joana Shaofen Wang and Kong Hwa Chiu (2004), "Simultaneous Extraction of Cr(III) and Cr(VI) with Dithiocarbamate Reagent Followed by HPLC separation for chromium speciation", Analytical Sciences, Vol.20, p.841-846.
33. J. Posta, H. Bemdt, S. Kluo, G. Schaldach (1993), Anal. Chem, vol 65, p.2590.
34. Lin L., Lawrence N.S., Sompong T., Wang J., Lin J (2004), "Catalytic adsorptive stripping determination of trace Chromium(VI) at the Bismuth-film electrode", Talanta, vol.50, p.423-427.
35. Lin Lin, Nathan S. Lawrence, Sompong Thongngamdee, Joseph Wang, Yuehe Lin (2005), "Catalytic adsorptive stripping determination of trace chromium (VI) at the bismuth film electrode", Talanta 65, p.144-148
36. Marcucciar. R, Whitenman J., P and Suder B.J (1982), "Interaction of heavy metal with chitin and chitosan", J. Appl. polymer. Sci., 27, p.4827-4837.
37. M.V. Balasama Krishna, K. Chandrasekaran (2005), "Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water using immobilized moss and determination by ICP-MS". Talanta 65, p.133-135.
38. M.V. Balarama Krishna, K. Chandrasekaran, Sarva V. Rao, Karunasagar, J. Arunachalam (2005), "Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water using immobilized moss and determination by ICP-MS and FAAS". Talanta 65, p.135-143.
39. Mohanumad Sacid Hosseini and Mohannumad Asadi (2009), "Speciation determination of Chromium Using 1,4-diaminoanthraquinone with Spectrophotometric and spectrofluorometric methods", Analytical Sciences. Vol 25, p.807-812.
40. M. Patel, A. Kasera (1987), "Effect of thermal and chemical treatment on carbon and silica contents in rice husk", J. Mater. Sci. 22, p. 2257- 2464

41. Olga Dominguez, M. Julia Areos (2002), “*Simultaneous determination of chromium (VI) and chromium (III) at trace level by adsorption stripping voltammetry*” *Analytica Chimica Acta* 470, p.241-252.
42. Pourreza N., Rastegadeh S., (2001), “*Catalytic Spectrophotometric determination of Bromide based on the diphenylcycbazide-Chromium(VI)-Iodate reaction*”, *Journal of Analytical Chemistry*, 56(8), 727-725.
43. Ruey-Shin Juang, Ruey-Chang Shiau (2000), “*Metal removal from aqueous solution using chitosan-enhanced membrane filtration*”, *Journal of Membrane Science*, 165, pp.159-167.
44. Sun Fu-Sheng (1993), “*The reaction of phenylarsenazo with chromium(III)*”, *Talanta*, Vol.30, p.446-448.
45. Suwaru Hoshi, Kiyotaka Konuma, Kazuharu Sugawara, Masayuki Lito, Kunihiko Akatsuka (1998), *The simple and rapid spectrophotometric determination of trace chromium (VI) after preconcentration as its colored complex on chitin*, *Talanta* 47, p.659-663
46. Tiglea, Paulo; Liching, Jaim, (2000), “*Determination of traces chromium in foods by solvent extraction-flame absorption spectrometry*”, *Anal.Lett.*, Vol.3(8), p.1615-1624.
47. Takashi Sumida, Taniami Ikenoue, Kazuhide Hamada, Akhmad Sabarudin, Mitsuko Oshima, Shoji Motomizu (2005), *One line preconcentration using dual mini columns for the speciation of Cr(III) and Cr(VI) and its application to water samples as studied by ICP-MS*, *Talanta*, vol 68, Issue 2, p 388 - 393.
48. Xiaonan Dong, Yuzuru NakaGuchi and Keizo Hiraki (1998), “*Determination of chromium, copper, iron, manganese and lead in human hair by graphite Furnace atomic Absorption Spectrometry*”, *Analytical Sciences*, Vol.14, p.785-789.
49. Y.M Scindia, A.K Pandey, A.V.R Reddy, S.B Manoharn (2004), *Chemically selective membrane optode for Cr(VI) determination in aqueous sample*, *Mumbai Indian, Analytica Chimica Acta*, Vol. 515, Issue 2, p 311 - 321.
50. Wu Y, Hu B, Peng T, Jiang Z. (2001), “*In-situ separation of chromium Cr(III) and chromium(VI) and sequential ETV-ICP-AES determination using acetylacetone and PTFE as chemical modifiers*”, *Frisenius J Anal Chem*, 307(7): p.904-8.