

ỨNG DỤNG KỸ THUẬT CHIẾT ĐIỂM MÙ ĐỂ XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG SẮT TRONG MẪU NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ

TRẦN THỊ THANH THÚY

*Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh
tranthithanhthuy@iuh.edu.vn*

Tóm tắt. Tổng hàm lượng sắt trong mẫu nước được xác định bằng phương pháp quang phổ kết hợp với kỹ thuật chiết điểm mù. Ion sắt (II) phản ứng với thuốc thử 1,10-phenantrolin trong môi trường đệm = 5, phức chất tạo thành được chiết trong chất hoạt động bề mặt Triton X-100 rồi đo quang tại bước sóng 512 nm. Ion sắt (III) được khử về sắt (II) bằng hydroxylamin. Các thông số tối ưu của kỹ thuật chiết điểm mù được khảo sát như pH, nồng độ của các dung dịch thuốc thử 1,10-phenantrolin, chất khử hydroxylamin, chất hoạt động bề mặt Triton X-100, muối NaCl, các ion ảnh hưởng,... Với những thông số được tối ưu, đường chuẩn xây dựng tuyến tính trong khoảng từ 0.1–1.0 ($\mu\text{g/mL}$) với $r^2 = 0.9998$, phương pháp có giới hạn phát hiện là 0.0074 ($\mu\text{g/mL}$) và RSD là 2,80%.

CLOUD POINT EXTRACTION FOR THE DETERMINATION OF IRON IN WATER SAMPLES BY SPECTROPHOTOMETRY

Abstract. Total iron content in water samples was determined by combination of cloud point extraction technique and spectrophotometric method. The method involved a selective hydrophilic complex formation between iron (II) and 1,10-phenanthroline in a buffer pH 5, which can efficiently be extracted in surfactant-rich phase of Triton X-100 and determined spectrophotometrically at λ_{max} 512 nm. Total iron was determined after the reduction of Fe(III) to Fe(II) by using hydroxylamine as a reducing agent. The main factors that influence the efficiency of cloud point extraction such as the pH of sample solution; the concentration of solutions of 1,10-phenanthroline reagent, hydroxylamine reducing agent, Triton X-100, salt; the influence of interferences and the impact of equilibration time were studied. The calibration graph was linear in the range of 0.1–1.0 ($\mu\text{g/mL}$) with $r^2 = 0.9998$. Under optimized conditions, the detection limit was 0.0074 ($\mu\text{g/mL}$) with the relative standard deviation of 2.80%.

Keywords: Cloud point extraction, spectrophotometric method, Triton X-100, Total iron.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, việc xác định hàm lượng vết của các ion kim loại là một trong những vấn đề lớn trong phân tích hóa học. Các phương pháp được sử dụng để xác định hàm lượng vết ion kim loại như phổ nguyên tử ngọn lửa (FAAS) [1-3], phổ nguyên tử lò graphit (GFAAS) [4,5], phổ phát xạ nguyên tử ghép cặp khối phổ cảm ứng cao tần [6,7], phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử (UV-VIS) [8-10], phương pháp sắc ký ion (IC) [11,12], ... Trong các phương pháp này, phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử được sử dụng rất phổ biến nhờ sự thuận lợi, dễ dàng thực hiện và thiết bị có tính kinh tế hơn những phương pháp khác. Nhằm nâng cao hiệu quả phân tích hàm lượng vết các ion kim loại bằng phương pháp quang phổ UV-VIS, người ta kết hợp phương pháp phổ UV-VIS với nhiều kỹ thuật làm giàu mẫu [13] khác nhau như chiết lỏng-lỏng, chiết pha rắn, trao đổi ion, chiết điểm mù [14-18].

Kỹ thuật chiết điểm mù là một kỹ thuật tách và làm giàu mẫu, được sử dụng rộng rãi để phân tích ion kim loại ở hàm lượng vết. Đó là một kỹ thuật xử lý mẫu xanh trong lĩnh vực phân tích hóa học [19,20] nhờ vào hiệu suất làm giàu mẫu cao, ít độc hại với môi trường do sử dụng chất hoạt động bề mặt không bay hơi, không độc hại. Kỹ thuật này dựa vào sự tách pha trong dung dịch nước có chất hoạt động bề mặt. Dung dịch nước của một chất cần phân tích khi có mặt chất hoạt động bề mặt được đun nóng đến một nhiệt độ nhất định (the cloud point temperature) hoặc dưới tác động của muối NaCl sẽ tạo thành đám mixen và độ tan của chất hoạt động bề mặt trong nước bị giảm dẫn đến hiện tượng tách pha. Hiện tượng

này gọi là hiện tượng điểm mù [21,22]. Sự kết hợp kỹ thuật chiết điểm mù và phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử mang lại hiệu quả vô cùng lớn trong việc phân tích hàm lượng vết ion kim loại [18, 21, 23, 24]. Trong đó, phân tích hàm lượng vết ion sắt trong các loại mẫu bằng sự kết hợp này cũng được các nhà nghiên cứu áp dụng rất nhiều [25- 28].

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng kỹ thuật chiết điểm mù đối với phức chất của ion sắt (II) với thuốc thử 1,10-phenanthroline sau khi khử toàn bộ sắt (III) về sắt (II) bằng hydroxylamin, sau đó tiến hành đo độ hấp thụ tại bước sóng 512 nm. Các yếu tố tối ưu của quá trình chiết như pH, nhiệt độ, lượng chất hoạt động bề mặt, lượng muối, thời gian chiết,... đều được khảo sát. Quy trình phân tích được áp dụng để phân tích hàm lượng sắt trong các mẫu nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Muối $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>99%); 1,10-phenanthroline (>99,5%); hydroxylamine hydrochloride (>99%); CH_3COOH (>99,8%); CH_3COONa (>99%) của Công ty hóa chất Thượng Hải, Trung Quốc và các hóa chất khác.

Nước cất 2 lần để pha các loại dung dịch.

2.2. Thiết bị

Máy quang phổ UV-VIS Evolution 600 (ThermoFisher), cân phân tích, lò nung và các dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm.

2.3. Xử lý mẫu

Lấy 50 mL mẫu nước cho vào cốc đun, thêm 5 mL $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 40g/L, đun nhẹ 40 phút đến khi dung dịch trong suốt không màu [29]. Dung dịch chuẩn Fe^{2+} có nồng độ sau định mức 0,5 ($\mu\text{g/mL}$) được thêm vào mẫu và tiến hành tương tự để đánh giá hiệu suất thu hồi trên mẫu.

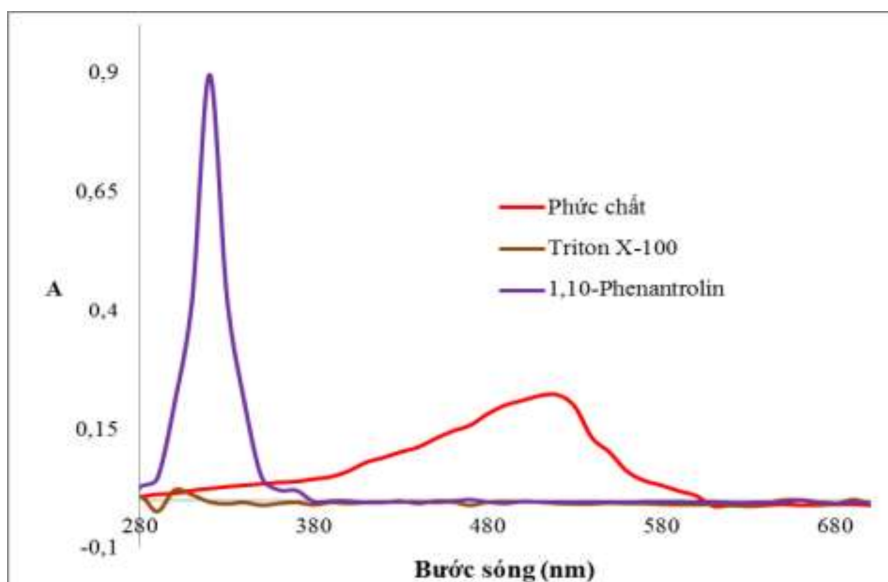
2.4. Kỹ thuật chiết điểm mù và phương pháp đo phổ hấp thụ

Hút 0,5 mL dung dịch chuẩn Fe^{2+} 25 ($\mu\text{g/mL}$) cho vào ống thủy tinh có nắp; thêm 2 mL dung dịch hydroxylamin 10%, 5 mL dung dịch đệm pH = 5; 1 mL dung dịch 1,10-phenantrolin 0,5%, 4 mL Triton X-100 60%, 4 g muối NaCl. Lắc đều rồi để yên 30 phút để tách lớp, chiết lớp chất hoạt động bề mặt vào bình định mức 25 mL rồi định mức đến vạch bằng etanol [26,27]. Đo độ hấp thụ của phức thu được tại bước sóng 512 nm. Mẫu trắng được thực hiện tương tự nhưng không chứa sắt.

Nồng độ dung dịch chuẩn Fe^{2+} 0,5 $\mu\text{g/mL}$ được sử dụng để khảo sát các yếu tố tối ưu trong kỹ thuật chiết điểm mù như: pH, nồng độ của các dung dịch thuốc thử, chất khử, chất hoạt động bề mặt Triton X-100, muối NaCl, nhiệt độ, thời gian chiết và các cation ảnh hưởng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hấp thụ của phức



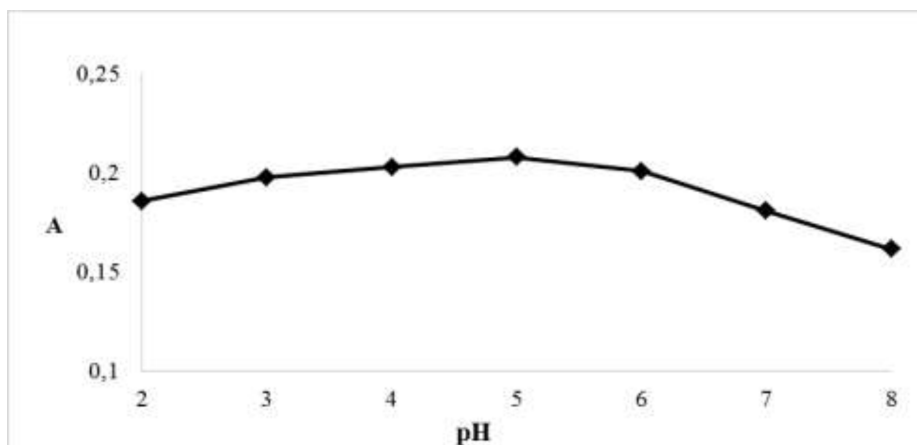
Hình 1. Phổ hấp thụ của phức chất trong metanol: sắt (II) 0,5 ($\mu\text{g/mL}$), 1,10-phenantrolin 0,16%, hydroxylamin 0,8%, Triton X-100 9,6%, NaCl 0,16 (g/mL).

Phổ hấp thụ của phức, thuốc thử 1,10-phenantrolin và chất hoạt động bề mặt Triton X-100 được thể hiện trong hình 1. Phức của sắt (II) 0,5 ($\mu\text{g/mL}$) với thuốc thử 1,10-phenantrolin 0,5% hấp thụ tại bước sóng 512 nm, trong khi đó, 1,10-phenantrolin hấp thụ tại bước sóng 320 nm, gần như không ảnh hưởng đến độ hấp thụ của phức chất. Hình 1 cũng cho thấy, chất hoạt động bề mặt Triton X-100 không hấp thụ năng lượng tại bước sóng 512 nm, không ảnh hưởng đến độ hấp thụ của phức chất.

3.2. Các yếu tố tối ưu của kỹ thuật chiết điểm mù

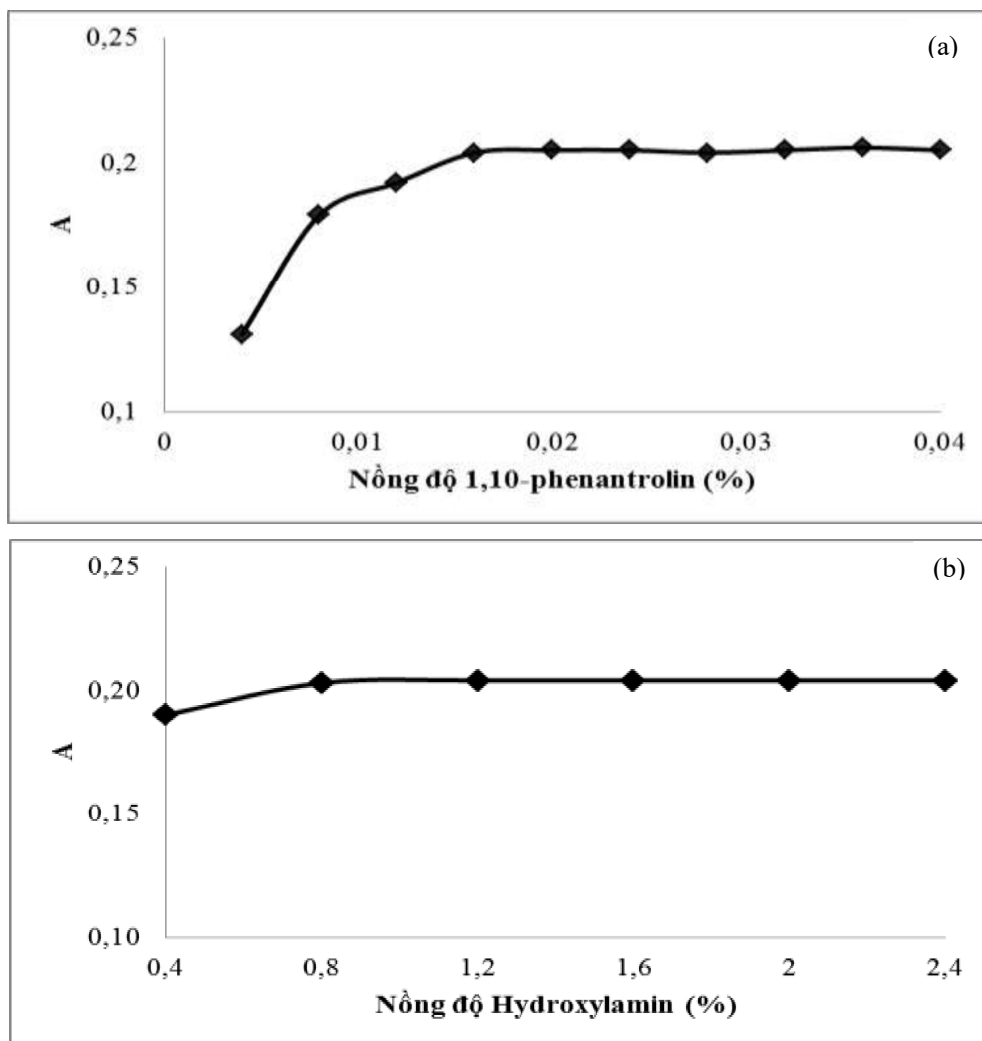
Ảnh hưởng của pH

pH là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất chiết trong kỹ thuật chiết điểm mù. pH được khảo sát trong khoảng từ 2 ÷ 8, được điều chỉnh bằng HCl 0,1M hoặc NaOH 0,1M; dung dịch đệm acetat được sử dụng ở pH = 5. Hình 2 cho thấy, độ hấp thụ của phức tăng dần từ 2 đến 5, độ hấp thụ của phức giảm rõ rệt ở pH từ 7 đến 8. Tại pH = 5 khả năng tạo phức của sắt (II) với thuốc thử là cao nhất trong pha hoạt động bề mặt Triton X-100. Vì vậy, dung dịch đệm pH = 5 được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH: sắt (II) 0,5 ($\mu\text{g/mL}$), 1,10-phenantrolin 0,16%, hydroxylamin 0,8%, Triton X-100 9,6%, NaCl 0,16 (g/mL).

Ảnh hưởng của nồng độ thuốc thử và chất khử



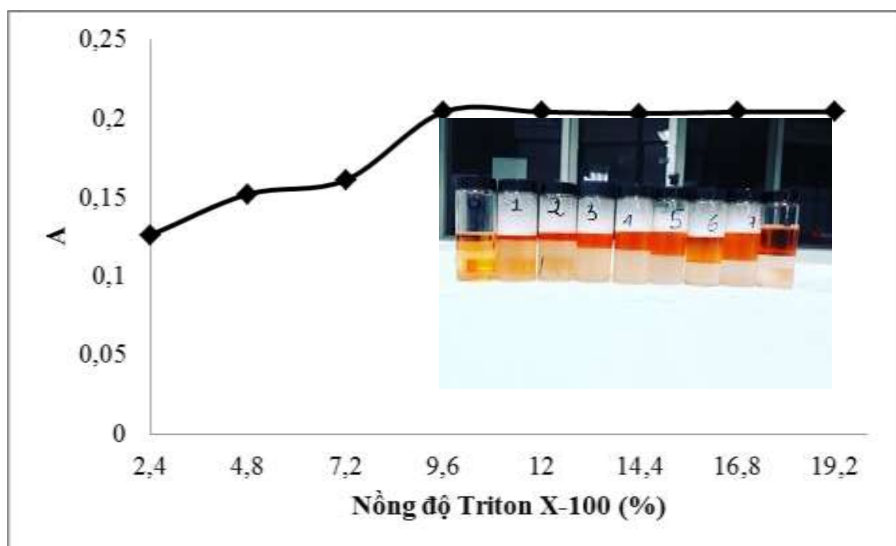
Hình 3. a) Ảnh hưởng của nồng độ thuốc thử 1,10-phenantrolin; b) Ảnh hưởng của nồng độ chất khử hydroxylamin. Sắt (II) 0,5 ($\mu\text{g/mL}$), đệm pH = 5, Triton X-100 9,6%, NaCl 0,16 (g/mL).

Ảnh hưởng của nồng độ thuốc thử 1,10-phenantrolin đến độ hấp thụ của phức được khảo sát lần lượt từ 0,004 ÷ 0,04 (%) với nồng độ của sắt (II) là 0,5 ($\mu\text{g/mL}$), các yếu tố khác được cố định. Hình 3a cho thấy, nồng độ thuốc thử càng tăng, độ hấp thụ của phức càng lớn. Khi nồng độ thuốc thử được thêm vào từ 0,16% thì độ hấp thụ của phức thay đổi không nhiều. Tương tự, nồng độ của chất khử hydroxylamin được khảo sát từ 0,4 ÷ 2,4 % với nồng độ của sắt (II) là 0,5 ($\mu\text{g/mL}$) và thuốc thử 1,10-phenantrolin là 0,16%, các yếu tố khác được cố định. Hình 3b thể hiện nồng độ chất khử hydroxylamin ảnh hưởng đến quá trình chuyển hóa hoàn toàn sắt (III) về sắt (II). Kết quả cho thấy khi sử dụng nồng độ chất khử hydroxylamin 0,8% thì độ hấp thụ của phức đạt tối đa. Vì vậy, nồng độ của thuốc thử 1,10-phenantrolin 0,16% và chất khử hydroxylamin 0,8% được sử dụng cho những khảo sát tiếp theo.

Ảnh hưởng của nồng độ chất hoạt động bề mặt Triton X-100

Triton X-100 là một trong những chất hoạt động bề mặt không ion được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật chiết điểm mù do độ tính khiết cao, nhiệt độ tạo điểm mù thấp, không độc và khả năng tách lớp cao từ dung dịch [30]. Hiệu quả của quá trình chiết điểm mù phụ thuộc vào lượng chất hoạt động bề mặt được

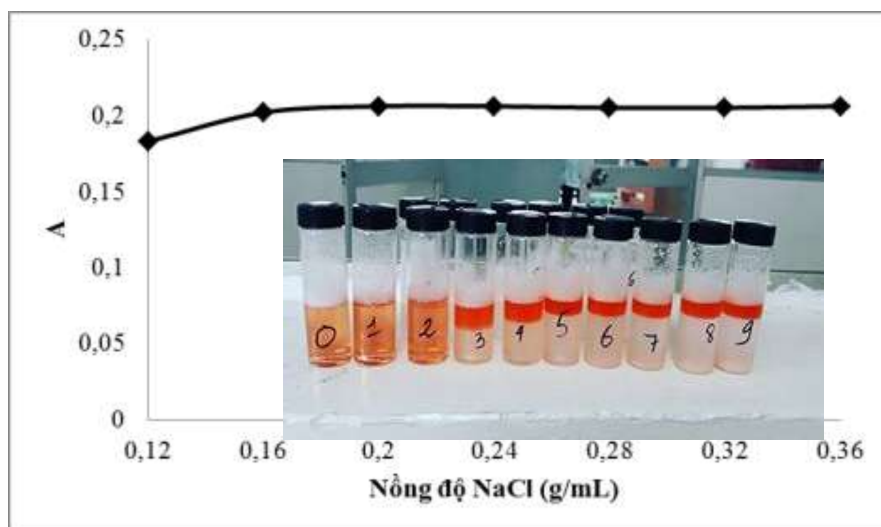
sử dụng. Nồng độ Triton X-100 được khảo sát thay đổi từ 2,4 ÷ 19,2%. Hình 4 cho thấy, khi sử dụng thể tích Triton X-100 < 9,6% thì khả năng chiết rất kém, thậm chí không thể tách được, khi nồng độ Triton X-100 được thêm vào hệ chiết từ ≥ 9,6% trở lên thì 2 lớp dung dịch được tách khỏi nhau gần như hoàn toàn. Hình 4 cũng cho thấy, khi sử dụng nồng độ Triton X-100 9,6% để chiết thì độ hấp thu của phức cao nhất. Vì vậy, nồng độ Triton X-100 9,6% được sử dụng cho những khảo sát tiếp theo.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ Triton X-100: sắt (II) 0,5 (µg/mL), 1,10-phenantrolin 0,16%, hydroxylamin 0,8%, đệm pH = 5, NaCl 0,16 (g/mL).

Ảnh hưởng của nồng độ muối NaCl

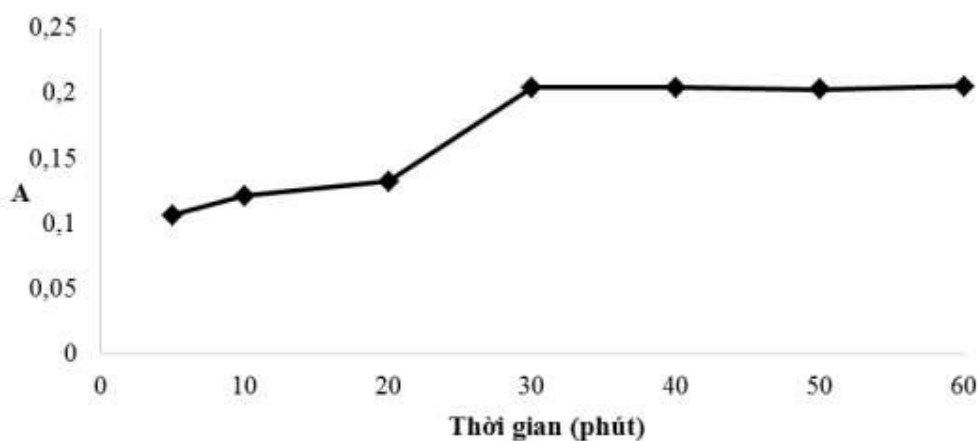
Muối NaCl có ảnh hưởng rất quan trọng đến khả năng chiết điểm mù, NaCl sẽ kéo các phân tử nước và loại bỏ lớp hydrat của ion sắt (II), làm tăng liên kết giữa sắt (II) và 1,10-phenantrolin, tạo phức hữu cơ bền, từ đó làm tăng khả năng được chiết lên lớp chất hoạt động bề mặt Triton X-100 [31, 32]. Nồng độ muối được khảo sát từ 0,04 ÷ 0,36 (g/mL). Kết quả cho thấy khi sử dụng lượng muối ≤ 0,08 (g/mL) thì dung dịch không tách lớp, khi sử dụng nồng độ muối tăng từ 0,12 ÷ 0,36 (g/mL) thì khả năng chiết tăng lên và phức được chiết gần như hoàn toàn. Bên cạnh đó, khi sử dụng nồng độ muối NaCl 0,16 (g/mL) thì khả năng tách chậm hơn so với khi sử dụng nồng độ muối từ 0,2 ÷ 0,36 (g/mL). Tuy nhiên, hình 5 cho thấy độ hấp thu của phức sau khi chiết không thay đổi nhiều khi nồng độ muối được sử dụng từ 0,16 (g/mL) trở lên. Từ kết quả đó, nồng độ muối 0,16 (g/mL) được sử dụng cho những khảo sát tiếp theo.



Hình 5. Ảnh hưởng của lượng muối NaCl: sắt (II) 0,5 ($\mu\text{g/mL}$), 1,10-phenantrolin 0,16%, hydroxylamin 0,8%, đệm pH = 5, Triton X-100 9,6%.

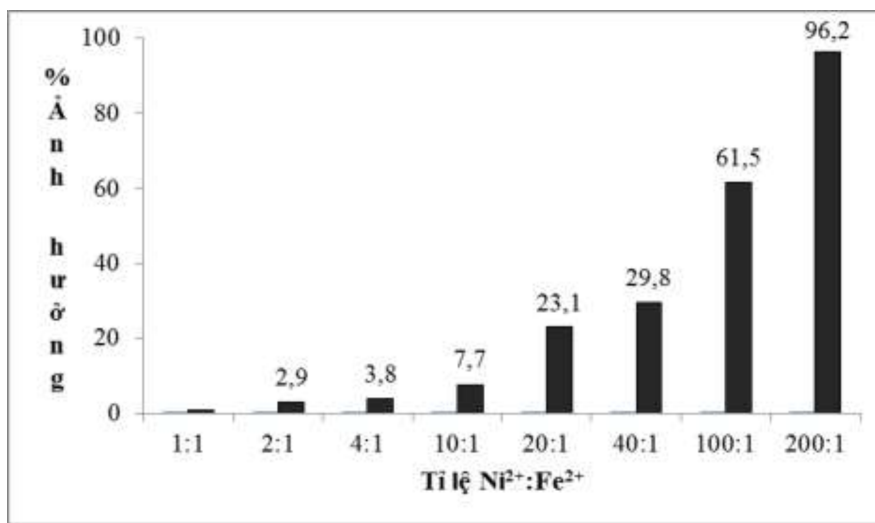
Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian chiết

Nhiệt độ chiết được khảo sát tại 30°C, 40°C và 50°C. Kết quả thu được tại nhiệt độ 40°C và 50°C, dung dịch phức không tách lớp được. Tại nhiệt độ 30°C, cũng cùng một nồng độ NaCl thêm vào hệ chiết, phức chất được chiết hoàn toàn lên lớp Triton X-100 chỉ sau 30 phút chiết, điều này cũng phù hợp với nghiên cứu trước của Nobuko Sato về nhiệt độ chiết [30]. Thời gian phức chất được chiết hoàn toàn lên lớp Triton-X100 được khảo sát bằng cách lắc đều dung dịch sau đó để yên các dung dịch phức từ 5 ÷ 60 phút để tách lớp. Hình 6 cho thấy, từ 30 phút trở lên quá trình tách lớp hoàn toàn và ổn định. Vì vậy, quá trình chiết được thực hiện tại nhiệt độ 30°C trong 30 phút.



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian chiết

Ảnh hưởng của các ion cản nhiễu

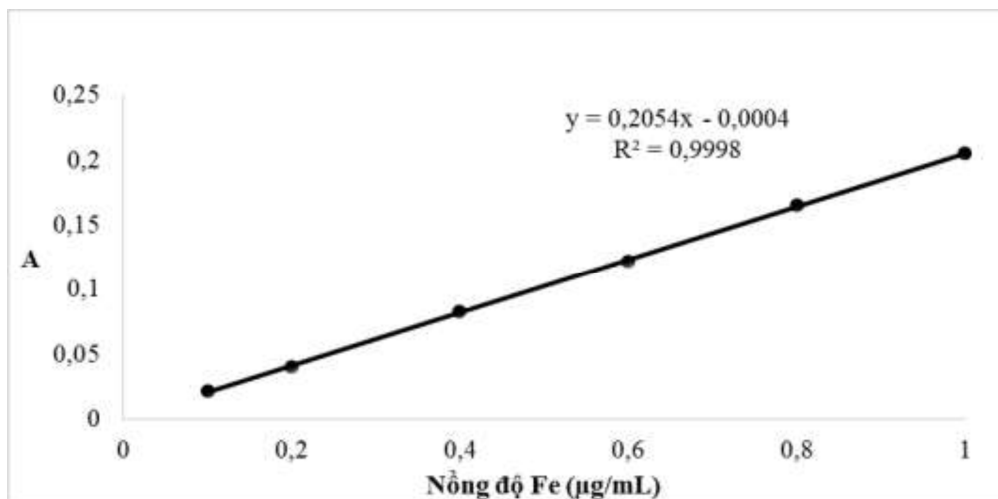


Hình 7. Ảnh hưởng của Ni^{2+}

Ảnh hưởng của các ion Ni^{2+} , Pb^{2+} được khảo sát trong cùng điều kiện đã được tối ưu ở trên [29]. Kết quả thu được cho thấy ion Pb^{2+} gần như không ảnh hưởng, ở tỉ lệ 200:1 thì sự ảnh hưởng của ion Pb^{2+} là 1,96%. Riêng đối với ion Ni^{2+} , hình 7 cho thấy nồng độ Ni^{2+} càng lớn thì sự ảnh hưởng càng cao, tuy nhiên ở tỉ lệ 10: 1 thì ion này ảnh hưởng khoảng 7,7%, sự ảnh hưởng này không cao. Mặc khác, khi phân tích sắt trong những mẫu nước ngầm và nước sông thì hàm lượng Ni^{2+} không ở mức tỉ lệ này nên sự ảnh hưởng không đáng kể.

3.3. Phân tích hàm lượng sắt trong mẫu nước

Đường chuẩn



Hình 8. Đường chuẩn

Một dãy nồng độ Fe^{2+} chuẩn từ 0,1÷1 ($\mu\text{g/mL}$) được thực hiện phản ứng tạo phức và chiết để xây dựng đường chuẩn với các thông số đã tối ưu như sau: đệm pH = 5; nồng độ thuốc thử 1,10-phenantrolin 0,16% ; nồng độ chất khử hydroxylamin 0,8%; nồng độ Triton X-100 9,6%; nồng độ muối NaCl 0,16 (g/mL); phức được chiết ở nhiệt độ 30⁰C trong thời gian 30 phút và độ hấp thụ quang được đo tại bước

sóng 512 nm. Hình 8 thể hiện phương trình đường chuẩn $y = 0,2054 - 0,0004$ với hệ số tương quan $r^2 = 0,9998$. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng được thực hiện dựa theo 21 mẫu trắng với kết quả lần lượt là 0,0074 ($\mu\text{g/mL}$) và 0,0247 ($\mu\text{g/mL}$). Độ lệch chuẩn được thực hiện lặp lại 6 lần với nồng độ dung dịch Fe^{2+} 0,5 ($\mu\text{g/mL}$) là 2,80%. Đường chuẩn xác định sắt theo phương pháp truyền thống với các điều kiện tương tự nhưng không thực hiện quá trình chiết được khảo sát đồng thời. Kết quả với phương pháp truyền thống thì hệ số tương quan $r^2 = 0,9999$ và độ lệch chuẩn là 2,51%. Tuy nhiên giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng được thực hiện dựa theo 21 mẫu trắng có kết quả lần lượt là 0,0224 ($\mu\text{g/mL}$) và 0,0747 ($\mu\text{g/mL}$). Kết quả so sánh cho thấy việc sử dụng kỹ thuật chiết điểm mù để xác định hàm lượng sắt bằng phương pháp quang phổ với thuốc thử 1,10-phenantrolin có giới hạn xác định thấp hơn phương pháp truyền thống, có thể áp dụng cho những mẫu có hàm lượng rất thấp.

Kết quả hiệu suất thu hồi

Bảng 1. Hiệu suất thu hồi

Tên mẫu	Hiệu suất (%)	Hiệu suất trung bình (%)
Nước sông Dương Quảng Hàm	95,45	95,9 $\pm$ 3,5
	96,85	
	95,45	
Nước ngầm	98,22	98,9 $\pm$ 1,4
	99,18	
	99,18	
Nước kênh Tàu Hủ	97,25	96,8 $\pm$ 1,3
	96,83	
	96,20	
Nước kênh Nhiêu Lộc	99,91	99,3 $\pm$ 1,4
	98,96	
	98,92	

Bảng 1 cho thấy, hiệu suất thu hồi khi thực hiện phân tích hàm lượng sắt trong các mẫu nước rất cao từ 95,9% đến 99,3%. Điều này chứng tỏ rằng, phương pháp xác định là đáng tin cậy.

Kết quả phân tích mẫu nước

Kết quả hàm lượng sắt trong các mẫu được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Hàm lượng sắt trong các mẫu nước

STT	Tên mẫu	Kết quả ($\mu\text{g/mL}$)
1	Nước sông Dương Quảng Hàm	0,8064 $\pm$ 0,0071
2	Nước kênh Tàu Hủ	1,2137 $\pm$ 0,0092
3	Nước kênh Nhiêu Lộc	4,0078 $\pm$ 0,0069
4	Nước ngầm	0,1995 $\pm$ 0,0070

4. KẾT LUẬN

Kỹ thuật chiết điểm mù được áp dụng thành công trong quy trình chiết hợp chất phức tạo thành giữa ion Fe^{2+} với thuốc thử 1,10-phenantrolin nhằm làm giàu mẫu để xác định ion sắt. Kết quả cho thấy sự kết hợp kỹ thuật chiết điểm mù và phương pháp quang phổ đã làm tăng độ nhạy của phương pháp. Phương pháp này đơn giản, không đòi hỏi trang thiết bị đắt tiền, dễ thực hiện, phù hợp với nhiều phòng thí nghiệm trong nước. Phương pháp được áp dụng để xác định hàm lượng ion sắt trong những mẫu nước thực tế với hiệu suất thu hồi cao.

LỜI CẢM ƠN

Tác giả trân trọng cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh đã hỗ trợ trang thiết bị, phòng thí nghiệm trong quá trình thực hiện thí nghiệm. Đồng thời, tác giả cũng cảm ơn Ban biên tập Tạp chí Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh và các phản biện đã hỗ trợ chúng tôi hoàn tất bài báo này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Teslima Daşbaşı, A new synthesis, characterization and application chelating resin for determination of some trace metals in honey samples by FAAS, Food Chemistry, 203(2016) 283-291.
- [2] Feyzullah Tokay, Sema Bağdat, Extraction of nickel from edible oils with a complexing agent prior to determination by FAAS, Food Chemistry, 197 (2016) 445-449.
- [3] Teslima Daşbaşı, Şerife Saçmacı, Determination of some metal ions in various meat and baby food samples by atomic spectrometry, Food Chemistry, 197 (2016) 107-113.
- [4] Rastislav Serbin, Speciation of platinum by GFAAS using various possibilities of analytical signal enhancement, Talanta, 175 (2017) 46-52.
- [5] Paula Martin Moraes, Felipe André Santos, GFAAS determination of mercury in muscle samples of fish from Amazon, Brazil, Food Chemistry, 141 (2013) 2614-2617.
- [6] David Alexander, Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis, Microchemical Journal, 135 (2017) 129-139
- [7] Ling-Han Jia, Determination of wholesome elements and heavy metals in safflower (*Carthamus tinctorius* L.) from Xinjiang and Henan by ICP-MS/ICP-AES, Journal of Pharmaceutical Analysis, 1 (2011) 100-103.
- [8] Fengbo Zhou, Changgeng Li, Determination of trace ions of cobalt and copper by UV-vis spectrometry in purification process of zinc hydrometallurgy, Optik, 184 (2019) 227-233.
- [9] Junming Chen, Chunhua Yang, Simultaneous determination of trace amounts of copper and cobalt in high concentration zinc solution using UV-vis spectrometry and Adaboost, Optik, 181 (2019) 703-713.
- [10] Lin Xing, Xiaoyu Zheng, UV-vis spectral property of a multi-hydroxyl Schiff-base derivative and its colorimetric response to some special metalions, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 203 (2018) 455-460.
- [11] Fanny Hernandez, Fabienne Séby, Optimisation of selective alkaline extraction for Cr(VI) determination in dairy and cereal products by HPIC-ICPMS using an experimental design, Food Chemistry, 214 (2017) 339-346.

- [12] Edgar Santoyo, Sócrates Santoyo-Gutiérrez, Trace analysis of heavy metals in groundwater samples by ion chromatography with post-column reaction and ultraviolet–visible detection, *Journal of Chromatography A*, 884 (2000) 229-24.
- [13] Yuri Aleksandrovich Zolotov, Nikolay Mikhaylovich Kuzmin, Preconcentration of trace elements, Netherlands, 1990. [14] Hamid Reza Sobhi, Efat Azadikhah, Application of a surfactant-assisted dispersive liquid-liquid microextraction method along with central composite design for micro-volume based spectrophotometric determination of low level of Cr(VI) ions in aquatic samples, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 202 (2018) 36-40.
- [15] Yugao Guo, He Zhao, Simultaneous spectrophotometric determination of trace copper, nickel, and cobalt ions in water samples using solidphase extraction coupled with partial least squares approaches, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173 (2017) 532-536.
- [16] Zakia Al-Mallah, Alaa S. Amin, Utility of solid phase extraction for colorimetric determination of lead in waters, vegetables, biological and soil samples, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 67 (2018) 461-468.
- [17] Xiaodong Wen, Yanyan Zhang, Comparison of rapidly synergistic cloud point extraction and ultrasound-assisted cloud point extraction for trace selenium coupled with spectrophotometric determination, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123 (2014) 200-205.
- [18] Chujie Zeng, Xili Xu, Synergistic enhancement effect of room temperature ionic liquids for cloud point extraction combined with UV–vis spectrophotometric determination nickel in environmental samples, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 94 (2012) 48-52.
- [19] Frank H. Quina, and Willie L. Hinze, Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach, *Ind. Eng. Chem. Res*, 38 (1999) 4150-4168.
- [20] Marcos de Almeida Bezerra, Marco Aure'lio Zezzi Arruda, Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review, *Applied Spectroscopy Reviews*, 40 (2005) 269–299.
- [21] Nguyễn Xuân Trung, Lê Thị Hạnh, Nghiên cứu ứng dụng kỹ thuật chiết điểm mù (cloud point extraction) và phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) xác định lượng vết ion kim loại, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, ISSN: 0868-3224.
- [22] Pallabi Samaddar, Kamalika Sen, Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 1209-1219.
- [23] Wael Mortada, Ibraheim Mohamed Kenawy, A new thiourea derivative [2-(3-ethylthioureido)benzoic acid] for cloud point extraction of some trace metals in water, biological and food samples, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 44 (2017) 266-273.

- [24] Ramazan Gürkan, Ufuk Kır, Development of a simple, sensitive and inexpensive ion-pairing cloud point extraction approach for the determination of trace inorganic arsenic species in spring water, beverage and rice samples by UV–Vis spectrophotometry, *Food Chemistry*, 180 (2015) 32–41.
- [25] Shawket Kadhim Jawad , Mousa Umran Kadhium, Separation and Spectrophotometric Determination of Iron (III) and Mercury (II) via Cloud Point Extraction with New Azo-Derivative, *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 13 (2018) 48.
- [26] Zianab Tariq Ibrahim, Zuhair A-A Khammas, Determination of micro amounts of Fe (II) and Fe (III) in tea and rice samples by cloud point extraction-spectrophotometry using a new chelating agent, *International Journal of Chemical Sciences*, 12 (2014) 1189-1207.
- [27] Hayati Filik, Derya Giray, Cloud point extraction for speciation of iron in beer samples by spectrophotometry, *Food Chemistry*, 130 (2012) 209–213.
- [28] Ahmed Fadhil Khudhair, and Mouyed Khudhair Hassan, Cloud Point Extraction and Determination of Trace Iron(III) in Urine Samples by Spectrophotometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Asian Journal of Chemistry*, 29 (2017) 2725-2733.
- [29] TCVN 6177 : 1996, Chất lượng nước- Xác định sắt bằng phương pháp trắc phổ dùng thuốc thử 1.10-phenantrolin, Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường.
- [30] Nobuko Sato, Masanobu Mori, Cloud point extraction of Cu(II) using a mixture of Triton X-100 and dithizone with a salting-out effect and its application to visual determination, *Talanta*, 117 (2013) 376-381.
- [31] Ahmed Fadhil Khudhair, Cloud Point Extraction and Determination of Trace Iron(III) in Urine Samples by Spectrophotometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Asian Journal of Chemistry*, 29(2017) 2725-2733.
- [32] N. Pourreza, M. Ghomi, Simultaneous cloud point extraction and spectrophotometric determination of carmoisine and brilliant blue FCF in food samples, *Talanta*, 84 (2011) 240–243.

Ngày nhận bài: 02/07/2019

Ngày chấp nhận đăng: 25/10/2019