

KHẢO SÁT QUY TRÌNH XÁC ĐỊNH CHÌ TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ NGUYÊN TỬ SỬ DỤNG VẬT LIỆU TiO₂/Al₂O₃ NANOCOMPOSIT

TRẦN THỊ THANH THÚY*, HUỲNH NHƯ TUYỀN, NGUYỄN VĂN TRỌNG, LÊ HOÀI AN

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh

** Tác giả liên hệ: tranthithanhthuy@iuh.edu.vn*

DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstih.v59i05.4606>

Tóm tắt. Ion chì trong mẫu được làm giàu bằng vật liệu TiO₂/Al₂O₃ nanocomposit – chất hấp phụ pha rắn với kỹ thuật chiết pha rắn, sau đó được giải hấp phụ và xác định bằng phương pháp phổ nguyên tử. Tính chất của vật liệu TiO₂/Al₂O₃ nanocomposit được phân tích bằng các phương pháp SEM, EDX, XRD. Các điều kiện chiết pha rắn sử dụng vật liệu TiO₂/Al₂O₃ nanocomposit như pH của dung dịch, khối lượng của vật liệu, thời gian hấp phụ, nồng độ chất giải hấp phụ được lần lượt khảo sát để đạt hiệu suất hấp phụ và giải hấp phụ cao nhất. Kết quả cho thấy khi sử dụng 150 mg chất hấp phụ trong 60 phút ở pH 7 và nồng độ chất giải hấp phụ HNO₃ 2M thì hiệu suất hấp phụ đạt 100% và hiệu suất giải hấp đạt 94,65% với nồng độ ban đầu của ion Pb²⁺ là 500 µg/L. Với các điều kiện tối ưu, ion chì được xác định bằng phương pháp phổ nguyên tử trong khoảng tuyến tính 5,0÷40,0 µg/L ($r^2 = 0,9997$) với giới hạn xác định và giới hạn định lượng của phương pháp lần lượt là 0,93 µg/L và 3,10 µg/L; hiệu suất thu hồi của phương pháp khoảng 95,85 %. Phương pháp nghiên cứu được ứng dụng để xác định ion chì trong mẫu nước.

Từ khóa. TiO₂/Al₂O₃ nanocomposit, chiết pha rắn, chì, GF-AAS.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, việc sử dụng chì và các hợp chất của chì trong công nghiệp như sản xuất pin ắc quy, chất nhuộm cho sơn, gốm sứ, vật liệu chống phóng xạ hạt nhân, nhựa PVC, sản xuất hàng gia dụng, đồ chơi trẻ em, ... đã thải ra môi trường sống một lượng chì không nhỏ, ảnh hưởng rất lớn đến môi trường sống, phá hủy hệ sinh thái và gây ra những tác hại nặng nề đối với sức khỏe của con người. Chì có thể gây tổn hại cho hệ thần kinh, đặc biệt là ở trẻ em và phụ nữ mang thai. Chì có thể tích tụ trong cơ thể người gây nên các ngộ độc mãn tính như tổn thương dạ dày, thiếu máu, các tác hại não bộ, ... Ngoài ra, chì còn là tác nhân có khả năng gây ung thư, ảnh hưởng đến sức khỏe và các quá trình trao đổi chất của con người [1-3], ... Vì những tác hại nghiêm trọng của chì đến môi trường và sức khỏe con người mà việc kiểm soát và xác định hàm lượng chì trong các mẫu, đặc biệt là mẫu nước là rất cần thiết. Có nhiều phương pháp xác định chì như phương pháp quang phổ UV-Vis [4-6], phương pháp AAS [7-9], phương pháp ICP-OES [10, 11], phương pháp ICP-AES [12,13] ... Thông thường, các phương pháp này cần phải thực hiện bước chiết và làm giàu ion chì trước khi phân tích. Tuy nhiên, việc chiết, làm giàu và xác định chì chính xác ở nồng độ thấp với sự có mặt của nhiều ion đòi hỏi phải sử dụng phương pháp có tính chọn lọc cao hơn. Những năm gần đây, việc kết hợp phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử với các kỹ thuật làm giàu ion chì trong mẫu rất được chú trọng phát triển như chiết điểm đám mây [14,15], in dấu phân tử [16,17]. Đặc biệt, kỹ thuật chiết pha rắn được sử dụng rất nhiều để chiết và làm giàu các ion kim loại ở hàm lượng vết nhờ vào tính hiệu quả của kỹ thuật như khả năng làm giàu và tính chọn lọc cao, sử dụng ít hóa chất nên không gây ảnh hưởng đến môi trường [18-20]. Với rất nhiều ưu điểm vượt trội như vậy, trong bài nghiên cứu này vật liệu TiO₂/Al₂O₃ nanocomposit được tổng hợp và ứng dụng làm chất hấp phụ để làm giàu ion chì. Chì sau đó được xác định bằng phương pháp GF-AAS. Phương pháp nghiên cứu được ứng dụng để xác định hàm lượng vết của chì trong các mẫu nước ở khu vực thành phố Hồ Chí Minh và tỉnh Long An.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Tất cả hóa chất là loại tinh khiết phân tích gồm có Titanium dioxide Degussa P25 (TiO₂ P25, Sigma Aldrich >99,9%); Al(NO₃)₃.9H₂O (>99%); dung dịch chuẩn gốc Pb (1000 µg/L) của Merk Company, HNO₃ 65%, và một số loại hóa chất khác. Các dung dịch thí nghiệm được pha bằng nước khử ion.

Thiết bị phân tích bề mặt của vật liệu SEM S-4800 (Hitachi, Japan), thiết bị phân tích nguyên tố EDX Micro Analyzer H-7593 (Horiba, Japan), thiết bị phân tích trạng thái tinh thể XRD Shimadzu 6100 diffractometer, máy phổ nguyên tử GF-AAS (AAAnalyst 800, Perkin Elmer), cân phân tích, tủ sấy và các dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm.

2.2. Tổng hợp và phân tích tính chất của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposit

Vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ được tổng hợp theo quy trình sau [21]: Cân 1,0 g TiO_2 cho vào cốc thủy tinh chứa 50 mL nước khử ion, khuấy trong 30 phút để phân tán đều TiO_2 trong nước. Tiếp theo, cân 0,5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong 50 mL nước khử ion rồi cho từ từ vào cốc thủy tinh chứa TiO_2 đã phân tán ở trên, thêm NaOH 1M đến pH 9 và khuấy liên tục trong 12 giờ ở nhiệt độ 70°C để thu được kết tủa, rửa kết tủa bằng hỗn hợp ethanol và nước cho đến khi pH dung dịch về khoảng bằng 7. Kết tủa sau đó được sấy khô ở 80°C trong 5 giờ để thu được vật liệu nano $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tính chất bề mặt của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposit được phân tích theo các phương pháp SEM, EDX, XRD.

2.3. Kỹ thuật chiết pha rắn và phương pháp xác định chì

Kỹ thuật chiết pha rắn được áp dụng để làm giàu ion chì được thực hiện theo quy trình sau [19,20]: Cân m (mg) vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposit cho vào ống Pyrex 15 mL, thêm V (mL) dung dịch chuẩn Pb^{2+} 500 $\mu\text{g/L}$ vào ống, điều chỉnh pH 7 rồi lắc trong 60 phút. Hỗn hợp sau đó được ly tâm thu được phần dung dịch, phần dung dịch này được phân tích bằng phương pháp AAS để xác định hiệu suất hấp phụ. Tiếp theo, dung dịch HNO_3 2 M được thêm vào vật liệu hấp phụ chì ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pb}^{2+}$), lắc đều rồi ly tâm trong khoảng 1 phút để giải hấp phụ các ion Pb^{2+} ra khỏi vật liệu. Cuối cùng, dung dịch rửa giải chứa ion Pb^{2+} được phân tích bằng phương pháp GF-AAS (SMEWW 3113B: 2012) [22]. Mẫu trắng được thực hiện tương tự trong cùng điều kiện mà không chứa dung dịch chuẩn Pb^{2+} .

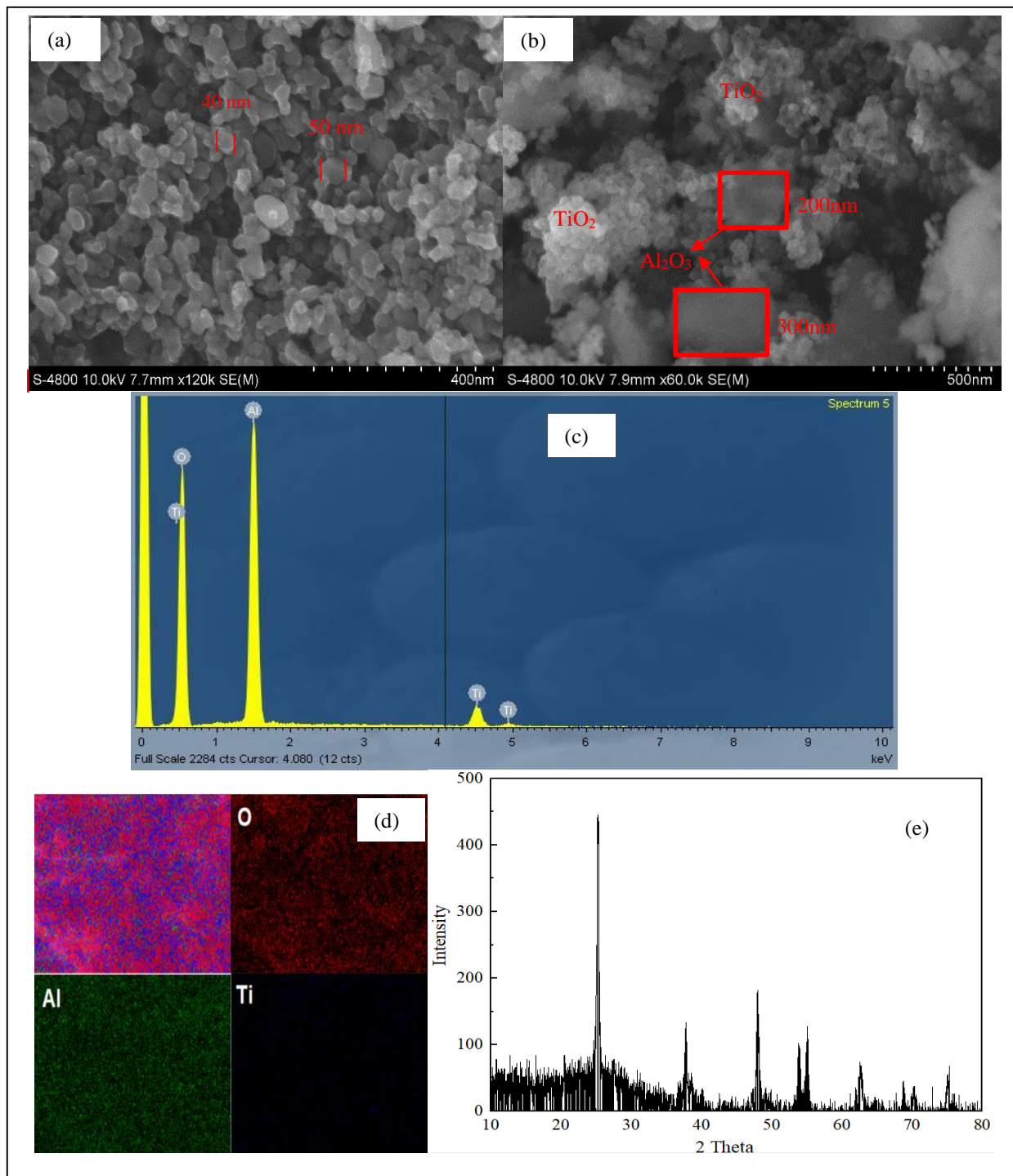
Mẫu nước được lấy tại các địa điểm ở Thành phố Hồ Chí Minh và tỉnh Long An, sau đó được lọc qua màng 0,22 μm và điều chỉnh về pH ≤ 7 trước khi phân tích. Quá trình làm giàu ion Pb^{2+} bằng kỹ thuật chiết pha rắn rửa giải và xác định ion Pb^{2+} trong mẫu nước được thực hiện theo phương pháp trên.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tính chất của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposit

Hình 1a thể hiện trạng thái bề mặt của vật liệu nano TiO_2 , các hạt TiO_2 khá đồng nhất với kích thước khoảng 40÷50 nm. Trạng thái bề mặt của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposit được thể hiện ở **hình 1b**, theo đó, các hạt Al_2O_3 có kích thước khoảng 200÷300 nm phân bố đồng đều với các hạt nano TiO_2 tạo khá nhiều lỗ xốp thuận lợi cho việc hấp phụ các ion Pb^{2+} . **Hình 1c** thể hiện thành phần nguyên tố trong phổ EDX, kết quả cho thấy vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposit chứa các nguyên tố chính của vật liệu với thành phần là Ti, O, và Al. Hơn thế nữa, kết quả ảnh xạ nguyên tố cho thấy sự phân bố rất đồng đều giữa các nguyên tố trên bề mặt vật liệu (**hình 1d**).

Hình 1e thể hiện giản đồ XRD của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit, trong đó nano TiO_2 xuất hiện các đỉnh tại góc 2θ gồm 25° ; 48° ; 54° ; and 62° [23] và Al_2O_3 xuất hiện các đỉnh tại góc 2θ gồm 38° ; 47° ; 67° theo [24]. Điều đó xác nhận sự hiện diện của các pha tinh thể trong chất hấp phụ đã tổng hợp. Như vậy, với kết quả về trạng thái bề mặt, phổ nguyên tố EDX, ảnh xạ nguyên tố, và giản đồ XRD cho thấy rằng vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposit đã được tổng hợp thành công với tất cả các thành phần chính, bề mặt vật liệu có nhiều lỗ xốp sẵn sàng cho việc hấp phụ để làm giàu ion Pb^{2+} trong mẫu.



Hình 1. a) SEM của nano TiO₂; b) SEM của vật liệu TiO₂/Al₂O₃ nanocomposit; c) Phổ nguyên tố EDX; d) Kết quả ảnh xạ nguyên tố; e) Giản đồ XRD của vật liệu.

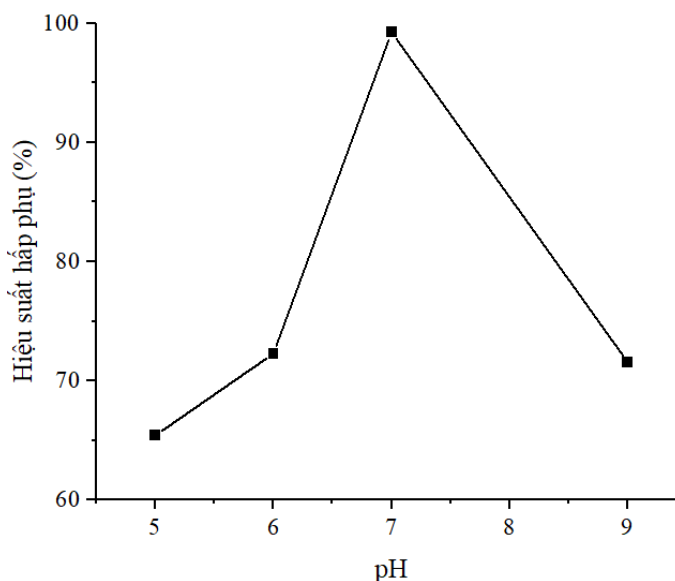
3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến kỹ thuật chiết pha rắn

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

pH có vai trò quan trọng trong việc hấp phụ các ion Pb²⁺ lên bề mặt pha rắn của vật liệu. Trong dung dịch, điện tích của vật liệu nanocomposit là âm nếu pH > pH_{pzc} (điểm đẳng điện) và dương nếu pH < pH_{pzc} [25]. Do đó, ở pH > pH_{pzc} khi có sự tồn tại của bất kỳ cation nào trong pha nước, chúng có thể được hấp phụ trên bề mặt nanocomposit. Theo [26], pH_{pzc} của TiO₂ khoảng 6,2, điều này có nghĩa là khi pH > 6,2 bề mặt vật

KHẢO SÁT QUY TRÌNH XÁC ĐỊNH CHỈ ...

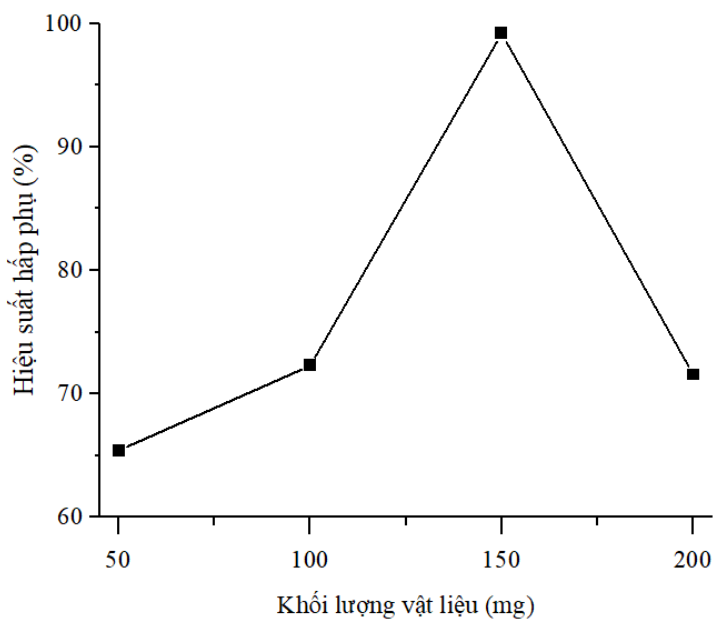
liệu TiO_2 mang điện tích âm, dễ dàng hấp phụ ion Pb^{2+} . Và pH_{pzc} của Al_2O_3 khoảng 5÷6, có nghĩa là khi $\text{pH} > 5$ bề mặt vật liệu Al_2O_3 mang điện tích âm [27]. Dựa vào pH_{pzc} của vật liệu, trong nghiên cứu này, pH được khảo sát trong khoảng 5 ÷ 10. Kết quả ở **hình 2** cho thấy hiệu suất hấp phụ ion Pb^{2+} đạt cao nhất ở pH 7, do đó pH 7 được chọn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH

3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

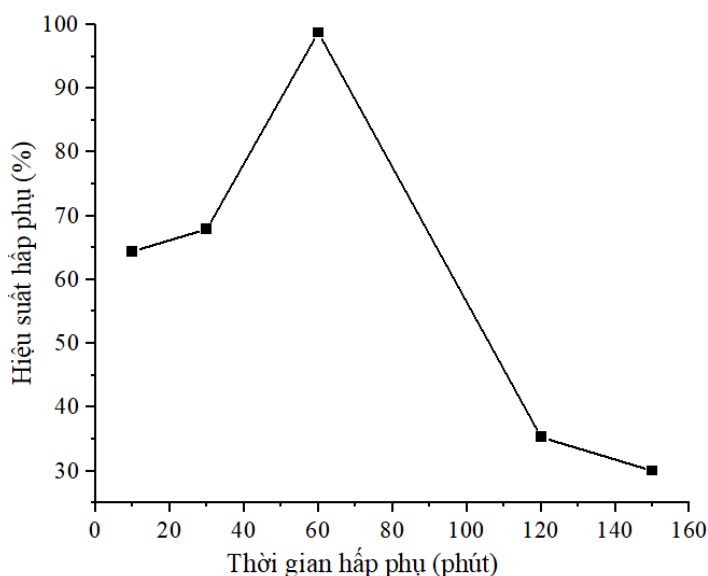
Khối lượng của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposit cũng là một yếu tố quan trọng đối với sự hấp phụ làm giàu các ion Pb^{2+} trong dung dịch nước. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu ở pH tối ưu được khảo sát trong khoảng 50÷200 mg. Như có thể thấy trong **hình 3**, hiệu suất hấp phụ cao nhất khi sử dụng 150 mg vật liệu. Khi lượng vật liệu tăng lên thì hiệu suất giảm, điều này có thể do sự che phủ lẫn nhau khi vật liệu nhiều, cản trở sự hấp phụ của ion Pb^{2+} lên bề mặt vật liệu [28]. Do đó, khối lượng 150 mg vật liệu hấp phụ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposit được chọn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

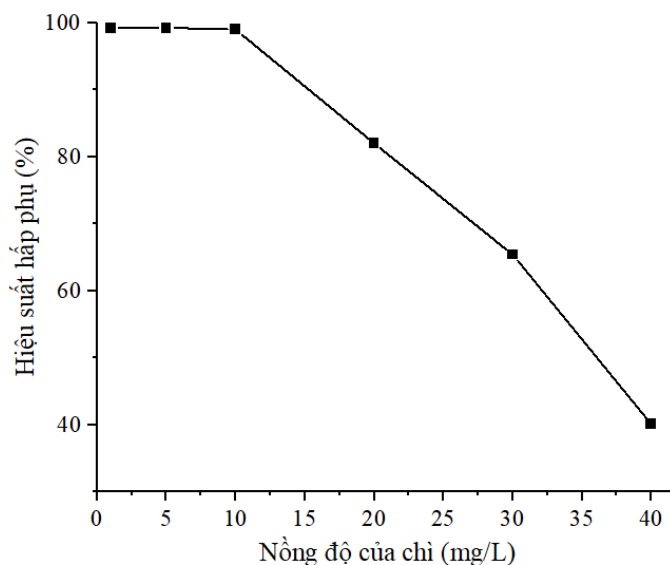
Thời gian cũng đóng một vai trò quan trọng trong quá trình vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ hấp phụ chì. Trong nghiên cứu này, thời gian được khảo sát từ 10÷150 phút. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất sau 60 phút (**hình 4**). Kết quả chỉ ra rằng trong vòng 60 phút kể từ khi tiếp xúc với vật liệu, hầu hết các ion chì được hấp phụ lên bề mặt vật liệu. Sau thời gian đó, hiệu suất hấp phụ giảm rõ rệt, điều này có thể do thời gian tiếp xúc tăng lên thì các hạt nano kết hợp lại với nhau làm giảm diện tích bề mặt của vật liệu nên khả năng tiếp xúc với ion Pb^{2+} giảm dẫn đến hiệu suất hấp phụ giảm [29]. Do đó, thời gian 60 phút được chọn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ.

3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu

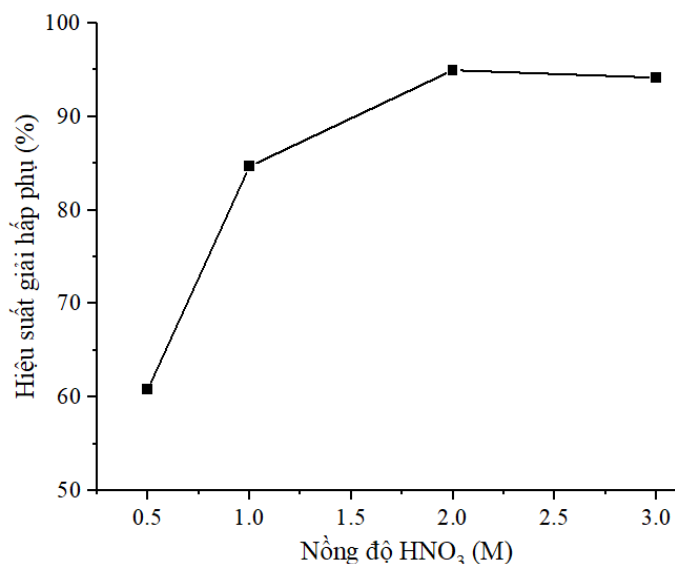
Khả năng hấp phụ làm giàu của vật liệu phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của ion Pb^{2+} . Thí nghiệm khảo sát được tiến hành với các nồng độ ion Pb^{2+} khác nhau trong khoảng 1÷40 mg/L. **Hình 5** cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu đạt tối đa ở nồng độ ion Pb^{2+} 10 mg/L. Khi nồng độ ion chì tăng lên, khả năng hấp phụ giảm dần, do dung lượng hấp phụ của vật liệu đã đạt mức cao nhất, không thể hấp phụ thêm ion Pb^{2+} . Do đó, hiệu suất hấp phụ cũng giảm dần.



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ chì.

3.2.5. Ảnh hưởng của chất giải hấp phụ

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của chất giải hấp phụ được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng cách sử dụng bốn nồng độ khác nhau của dung dịch HNO_3 (0,5 M, 1,0 M, 2,0 M, 3,0 M). Các dung dịch này lần lượt cho vào vật liệu hấp phụ chì $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pb}^{2+}$ sau khi đã loại dung dịch sau hấp phụ, lắc đều trong 10 phút rồi ly tâm trong khoảng 1 phút để giải hấp phụ ion Pb^{2+} . Dung dịch sau rửa giải chứa ion Pb^{2+} được phân tích bằng phương pháp GF-AAS. Kết quả ở **hình 6** cho thấy khoảng 94,95% ion Pb^{2+} được giải hấp phụ từ vật liệu khi sử dụng nồng độ HNO_3 2,0 M. Từ đó, dung dịch HNO_3 2,0 M được chọn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 6. Ảnh hưởng của chất giải hấp phụ.

3.2.5. Hiệu suất hấp phụ và hiệu suất giải hấp phụ

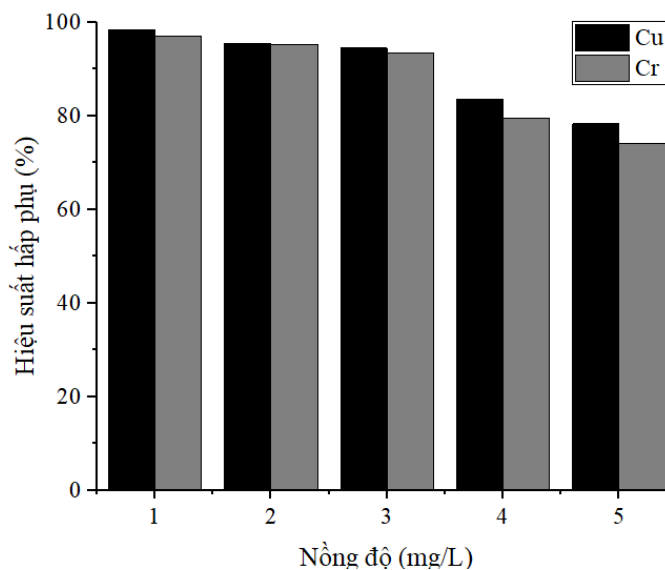
Thí nghiệm đánh giá hiệu suất hấp phụ và hiệu suất giải hấp phụ được thực hiện với các điều kiện tối ưu ở trên, nồng độ ion Pb^{2+} là 500 $\mu\text{g/L}$. Kết quả được thể hiện ở **Bảng 1** cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ hoàn toàn ion Pb^{2+} ở nồng độ khảo sát. Kết quả cũng cho thấy, điều kiện giải hấp phụ đã phù hợp nên hiệu suất giải hấp phụ khá cao. Dựa vào kết quả này, vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ được ứng dụng làm pha tĩnh cho kỹ thuật xử lý mẫu chiết pha rắn để tách, làm giàu và phân tích hàm lượng vết ion Pb^{2+} trong các mẫu nước.

Bảng 1. Hiệu suất hấp phụ và giải hấp phụ

STT	Nồng độ Pb^{2+} chuẩn ($\mu\text{g/L}$)	Nồng độ Pb^{2+} còn lại ($\mu\text{g/L}$)	Nồng độ Pb^{2+} giải hấp ($\mu\text{g/L}$)	Hiệu suất hấp phụ (%)	Hiệu suất giải hấp (%)
1	500	Không phát hiện	473,50	≈ 100	94,70
2	500	Không phát hiện	467,90	≈ 100	93,58
3	500	Không phát hiện	478,40	≈ 100	95,68
Trung bình					$94,65 \pm 2,61$

3.2.6. Ảnh hưởng của ion lạ đến hiệu suất hấp phụ

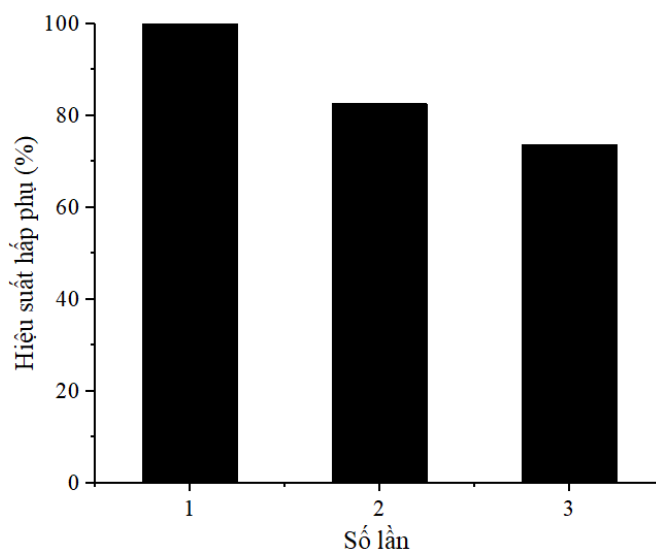
Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của các ion Cu^{2+} và Cr^{3+} đến hiệu suất hấp phụ được thực hiện với các điều kiện tối ưu ở trên, nồng độ ion Pb^{2+} là 500 $\mu\text{g/L}$, nồng độ các ion thay đổi từ 1÷5 mg/L. **Hình 7** cho thấy ion Cu^{2+} và ion Cr^{3+} có ảnh hưởng đến hiệu suất chiết ion Pb^{2+} . Khi sự có mặt của ion Cu^{2+} hay Cr^{3+} gấp 8 lần thì hiệu suất hấp phụ giảm xuống còn khoảng 80÷83,5%, khi nồng độ của ion Cu^{2+} hay Cr^{3+} gấp 10 lần thì hiệu suất hấp phụ giảm xuống dưới 80%. Điều đó cho thấy các ion Cu^{2+} và Cr^{3+} có ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu nhưng không quá lớn, vật liệu có khả năng chọn lọc khá cao với ion Pb^{2+} .



Hình 7. Ảnh hưởng của ion lạ đến hiệu suất hấp phụ

3.2.7. Khả năng tái sử dụng của vật liệu

Thí nghiệm khảo sát khả năng tái sử dụng của vật liệu được tiến hành lặp lại 3 lần với quy trình hấp phụ và giải hấp phụ với các điều kiện tối ưu như khối lượng vật liệu là 150 mg, nồng độ ion Pb^{2+} là 500 $\mu g/L$. Vật liệu sau khi giải hấp phụ ion Pb^{2+} được rửa bằng dung dịch nước cất nhiều lần, đem sấy khô và thực hiện lại quy trình hấp phụ và giải hấp phụ như trên. **Hình 8** cho thấy vật liệu TiO_2/Al_2O_3 có khả năng tái sử dụng khá cao. Sau 2 lần sử dụng, hiệu suất hấp phụ vẫn đạt khoảng 82,6%. Riêng đến lần tái sử dụng thứ 3, hiệu suất hấp phụ có giảm nhưng vẫn ở mức cao 73,7%. Điều này có thể do vật liệu bị biến đổi tính chất hoặc có thể do một lượng vật liệu đã bị mất đi trong quá trình thí nghiệm nhiều lần. Mặc dù vậy, vật liệu có thể tái sử dụng 2 lần trong các ứng dụng phân tích mẫu.



Hình 8. Khả năng tái sử dụng của vật liệu

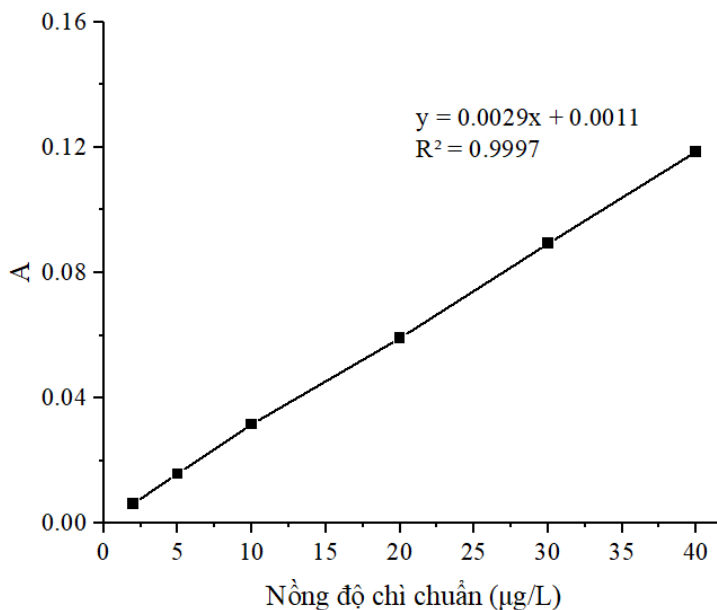
3.3. Phân tích hàm lượng chì trong mẫu nước

3.3.1. Đường chuẩn

Với các điều kiện tối ưu, đường chuẩn được xây dựng với nồng độ Pb^{2+} tuyến tính trong khoảng 5,0÷40,0 $\mu g/L$ với hệ số $r^2 = 0,9997$ (**hình 9**). Phương pháp xác định chì bằng phổ nguyên tử sử dụng vật liệu

KHẢO SÁT QUY TRÌNH XÁC ĐỊNH CHÌ ...

TiO₂/Al₂O₃ có giới hạn phát hiện là 0,93 µg/L và giới hạn định lượng là 3,10 µg/L. Hiệu suất thu hồi của phương pháp đạt khoảng 95,85 ± 0,85 %.



Hình 9. Đường chuẩn định lượng chì

3.3.2. Phân tích mẫu

Khả năng chiết pha rắn của vật liệu được ứng dụng để hấp phụ làm giàu ion Pb²⁺ trong các mẫu nước. Các mẫu nước được lấy tại khu vực TPHCM và lọc qua màng 0,22 µm. Ion Pb²⁺ trong mẫu được làm giàu, rửa giải theo quy trình trên và xác định bằng phương pháp GF-AAS. Kết quả phân tích mẫu được thể hiện ở **Bảng 2**.

Bảng 2. Xác định ion Pb²⁺ trong mẫu nước

Mẫu		Nồng độ Pb ²⁺ (µg/L)		
		Phương pháp nghiên cứu		Tham khảo (MEWW:3120)
Stt	Ký hiệu mẫu	EF*	KQ ± SD	KQ±SD
1	M1	10	KPH**	KPH** (với LOD 10 µg/L)
2	M2	10	KPH**	
3	M3	10	KPH**	
4	M4	10	3,47± 0,081	

*EF: hệ số làm giàu

**KPH: Không phát hiện

4. KẾT LUẬN

Vật liệu TiO₂/Al₂O₃ nanocomposit được tổng hợp và ứng dụng thành công để hấp phụ làm giàu ion chì trong mẫu nước với kỹ thuật chiết pha rắn, chì sau đó được phân tích bằng phương pháp GF-AAS. Các điều kiện chiết tối ưu được khảo sát để hiệu quả chiết đạt cao nhất với pH 7; 150 mg vật liệu; thời gian chiết 60 phút và HNO₃ 2M. Phương pháp nghiên cứu được thực hiện đơn giản, sử dụng một lượng nhỏ vật liệu cũng như hóa chất khác ít gây ô nhiễm môi trường, độ chính xác cao và giới hạn phát hiện thấp. Phương pháp nghiên cứu hoàn toàn có thể áp dụng để làm giàu và xác định chì ở hàm lượng vết trong mẫu nước.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi chân thành cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa học, Đại học Công nghiệp TP HCM đã hỗ trợ cơ sở vật chất và thiết bị để chúng tôi hoàn tất nghiên cứu này. Chúng tôi cũng chân thành cảm ơn Ban biên tập và phản biện đã giúp chúng tôi hoàn thiện bài báo này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. A. Assi, M. N. Hezmee, and A. W. Haron, The detrimental effects of lead on human and animal health, *Veterinary world*, vol. 9, pp. 660-671, 2016.
- [2] A. A. A. L. Wani and J. A. J. I. Usmani, Lead toxicity: a review," *Interdiscip Toxicol*, vol. 8, pp. 55, 2015.
- [3] D. J. O. Gidlow, "Lead toxicity, *Occupational Medicine*, vol. 54, pp. 76-81, 2004.
- [4] C. Tan, Y. Moo, M. M. Jafri, and H. Lim, UV spectroscopy determination of aqueous lead and copper ions in water, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol. 9141, pp. 91410N, 2014.
- [5] H. Khan, M. J. Ahmed, and M. J. S. I. Bhangar, A simple spectrophotometric method for the determination of trace level lead in biological samples in the presence of aqueous micellar solutions, *Journal of spectroscopy*, vol. 20, pp. 285-297, 2006.
- [6] D. J. R. J. Yacoub, Sensitive and Selective Spectrophotometric Assay of Lead in Aqueous Solution, *Rafidain Journal of Science*, vol. 25, pp. 69-81, 2014.
- [7] B. Sisay, E. Debebe, A. Meresa, and T. J. J. A. Abera, Analysis of cadmium and lead using atomic absorption spectrophotometer in roadside soils of Jimma town, *Journal of Analytical & Pharmaceutical Research*, vol. 8, pp. 144-147, 2019.
- [8] S. S. J. M. A. S. Najim, Determination of lead in river water by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Misan Journal of Academic Studies*, vol. 12, pp. 55-62, 2013.
- [9] M. P. R. Mendoza, M. M. V. Guerra, O. L. H. Saavedra, and L. F. J. D. Alvira, "Quantification of lead using atomic absorption spectrometry in thermoformed and biodegradable flexible films made from cassav," *Dyna rev.fac.nac.minas*, vol. 85, pp. 236-242, 2018.
- [10] S. Hosseinzadegan, W. Nischkauer, K. Bica, and A. J. M. J. Limbeck, FI-ICP-OES determination of Pb in drinking water after pre-concentration using magnetic nanoparticles coated with ionic liquid, *Microchemical Journal*, vol. 146, pp. 339-344, 2019.
- [11] I. Rehan, M. Gondal, and K. J. T. Rehan, Determination of lead content in drilling fueled soil using laser induced spectral analysis and its cross validation using ICP/OES method, *Talanta*, vol. 182, pp. 443-449, 2018.
- [12] J. Salonia, R. Wuilloud, J. Gázquez, R. Olsina, and L. J. J. A. A. S. Martinez, Determination of lead in tap water by ICP-AES with flow-injection on-line adsorption preconcentration using a knotted reactor and ultrasonic nebulization, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 14, pp. 1239-1243, 1999.
- [13] R. G. Wuilloud, H. Acevedo, F. Vazquez, and L. D. J. A. Martinez, Determination of lead in drinking water by ICP-AES with ultrasonic nebulization and flow-injection on-line preconcentration using an amberlite XAD-16 resin, *Analytical Letters*, vol. 35, pp. 1649-1665, 2002.
- [14] G. B. Chouinard and D. J. T. Larivière, Determination of Pb in environmental samples after cloud point extraction using crown ether, *Talanta*, vol. 179, pp. 300-306, 2018.
- [15] S. Z. Mohammadi, T. Shamspur, D. Afzali, M. A. Taher, and Y. M. C. Baghelani, Applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, pp. S610-S615, 2016.
- [16] Z. Dahaghin, P. A. Kilmartin, and H. Z. J. F. Mousavi, Novel ion imprinted polymer electrochemical sensor for the selective detection of lead (II), *Food Chemistry*, vol. 303, p.125374, 2020.
- [17] T. K. Biswas, Ion-imprinted polymer for selective separation of cobalt, cadmium and lead ions from aqueous media, *Separation Science and Technology*, vol. 56, pp. 671-680, 2021.
- [18] D. Rekha, Solid phase extraction method for the determination of lead, nickel, copper and manganese by flame atomic absorption spectrometry using sodium bispiperdine-1, 1'-carbotetrathioate (Na-BPCTT) in water samples, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 155, pp. 393-393, 2008.
- [19] A. Mehdinia, M. Ramezani, and A. J. F. Jabbari, Preconcentration and determination of lead ions in fish and mollusk tissues by nanocomposite of Fe₃O₄@ graphene oxide@ polyimide as a solid phase extraction sorbent, *Food Chemistry*, vol. 237, pp. 1112-1117, 2017.
- [20] C. E. Dogan and G. J. A. Akcin, Solid phase extraction and determination of lead in water samples using silica gel homogeneously modified by thiosalicylic acid, *Analytical Letters*, vol. 40, pp. 2524-2543, 2007.
- [21] L. Chai, Y. Wang, N. Zhao, W. Yang, and X. You, Sunfatedoped Fe₃O₄/Al₂O₃ nanoparticles as a novel absorbent for flouride removal from drinking water, *Water Research*, vol. 3, pp.1-10, 2013.
- [22] E.W. Rice, Standard methods for the examination of water and wastewater," Publisher: American Public Health Association, American Water Works Association, *Water Environment Federation*, 2012.

- [23] T. Theivasanthi and M. Alagar, Titanium dioxide (TiO₂) Nanoparticles XRD Analyses An Insight, *Ayya Nadar Janaki Ammal College, Sivakasi-626124, Tamilnadu, India*, 2013.
- [24] T. Rodseanglung, T. Ratana, and M. Phongaksorn, Effect of TiO₂ incorporated with Al₂O₃ on the hydrodeoxygenation and hydrodenitrogenation CoMoSulfide catalysts, *Energy Procedia*, vol. 79, pp. 378-384, 2015.
- [25] N. Pourreza and T. J. T. Naghdi, Combined cloud point-solid phase extraction by dispersion of TiO₂ nanoparticles in micellar media followed by semi-microvolume UV-vis spectrophotometric detection of zinc, *Talanta*, vol. 128, pp. 164-169, 2014.
- [26] F. Loosli, P. L. Coustumer, and S. J. S. T. E. Stoll, Effect of electrolyte valency, alginate concentration and pH on engineered TiO₂ nanoparticle stability in aqueous solution, *Science of the Total Environment*, vol. 535, pp. 28-34, 2015.
- [27] A.G. Stack, S.R. Higgins and C.M. Eggleston, Point of zero charge of a corundum-water interface probed with optical second harmonic generation (SHG) and atomic force microscopy (AFM): New approaches to oxide surface charge, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 65, pp. 3055-3063, 2001.
- [28] N. Pourreza and T. Naghdi, Silicon carbide nanoparticles as an adsorbent for solid phase extraction of lead and determination by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 3502-3506, 2014.
- [29] M. E. Mahmoud, E. A. Saad, A. M. E. Khatib, M.A. Soliman and E. A. Allam, Adsorptive removal of radioactive isotopes of cobalt and zinc from water and radioactive wastewater using TiO₂/Ag₂O nanoadsorbents, *Progress in Nuclear Energy*, vol. 106, pp 51-63, 2018.

OPTIMIZATION OF LEAD DETERMINATION IN WATER SAMPLE BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY USING TiO₂/Al₂O₃ NANOCOMPOSITE

THANH THUY TRAN*, NHU TUYEN HUYNH, VAN TRONG NGUYEN, HOAI AN LE

Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City

**Corresponding: tranthithanhthuy@iuh.edu.vn*

Abstract. Lead content in water sample was enriched by TiO₂/Al₂O₃ nanocomposite and then determined by atomic absorption spectroscopy. The properties of TiO₂/Al₂O₃ nanocomposite material were determined by SEM, EDX, XRD methods. The solid phase extraction conditions such as pH, material mass, adsorption time, and eluent concentration were investigated. The results showed with using 150 mg of adsorbent in 60 minutes at pH 7 and the concentration of 2M HNO₃ eluent, the adsorption efficiency reached 100% and the desorption efficiency reached 94.65% with the initial concentration of Pb²⁺ ion of 500 µg/L. Lead ions were determined by atomic absorption spectroscopy with optimal conditions in a linear range 5.0÷40.0 µg/L of Pb²⁺ ($r^2 = 0.9997$) with method detection and method quantification limits of 0.93 µg/L and 3.10 µg/L, respectively, the recovery efficiency of the method is about 95.85%. The method was used for the determination of lead ions in water samples.

Keywords. TiO₂/Al₂O₃ nanocomposite, solid phase extraction, lead, GF-AAS

Ngày gửi bài: 04/11/2021

Ngày chấp nhận đăng: 14/05/2022