

THẨM ĐỊNH QUY TRÌNH PHÂN TÍCH CHÌ TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THU NGUYÊN TỬ KẾT HỢP VỚI VẬT LIỆU POLYMER IN DẦU ION

LÊ ĐỨC HÒA, NGUYỄN VĂN TRỌNG, LÊ HOÀI AN, TRẦN THỊ THANH THÚY*

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/jstiiuh.v59i05.4608>

Tóm tắt. Quy trình phân tích chì trong mẫu nước bằng phương pháp phổ hấp thu nguyên tử sử dụng kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa GF-AAS kết hợp với vật liệu polymer in dầu ion Pb^{2+} đã được thẩm định thành công. Vật liệu in dầu ion Pb^{2+} được tổng hợp bằng cách sử dụng 1-mercaptocetane; acid methacrylic; $Pb(NO_3)_2$; AIBN và EDGMA trong môi trường khí nitơ ở $60^\circ C$ trong 5 giờ. Tính chất của vật liệu được phân tích bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét, phổ tán sắc năng lượng tia X, giản đồ nhiễu xạ tia X. Các ion Pb^{2+} trong mẫu được hấp phụ chọn lọc vào vật liệu, sau đó được giải hấp phụ bằng dung dịch HNO_3 và được xác định bằng phương pháp GF-AAS. Với các thông số tối ưu của thiết bị GF-AAS, khoảng nồng độ chì tuyến tính trong khoảng $5 \div 120 \mu g/L$ với $R^2=0,9977$. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp lần lượt là $1,11 \mu g/L$ và $3,32 \mu g/L$. Độ lặp lại ở 3 mức nồng độ $10 \mu g/L$; $20 \mu g/L$; $30 \mu g/L$ lần lượt là 9,75 %; 9,07%; 7,22%. Độ tái lập được thực hiện ở những ngày khác nhau ở 3 mức nồng độ tương ứng ở trên lần lượt là 8,69%; 8,32%; 7,38%. Hiệu suất thu hồi của phương pháp trong khoảng $89,69 \div 92,97$ %. Phương pháp nghiên cứu được áp dụng để phân tích hàm lượng vết của chì trong các mẫu nước ở thành phố Hồ Chí Minh, tỉnh Long An và được đánh giá theo các quy chuẩn của Bộ Y Tế và Bộ Tài Nguyên Môi Trường.

Từ khóa. Chì, GF-AAS, vật liệu polymer in dầu ion, thẩm định phương pháp

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, cùng với sự phát triển của nền công nghiệp hiện đại, môi trường sống ngày càng bị đe dọa nghiêm trọng bởi nhiều loại chất thải hóa học. Trong đó, một lượng lớn chất thải kim loại nặng từ các nhà máy sản xuất, các hoạt động khai thác khoáng sản, ... đã đi vào trong môi trường, phá hủy hệ sinh thái và gây ra những tác hại nặng đối với sức khỏe của con người. Một trong những kim loại nặng gây ô nhiễm lớn nhất là chì. Chì có thể tích tụ trong cơ thể người gây nên các ngộ độc mãn tính bao gồm các tổn thương dạ dày, thiếu máu hoặc các tác hại vĩnh viễn đến mắt cá chân, ngón tay, thậm chí cả não bộ. Ngoài ra, chì còn là tác nhân gây ung thư, ảnh hưởng đến sức khỏe và các quá trình trao đổi chất của con người [1-3]. Theo Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ, chì hiện được xếp vào nhóm chất gây ung thư ở người thuộc nhóm B2. Tổ chức Y tế thế giới (WHO) thiết lập mức dung nạp tối đa hàm lượng chì trong nước uống là $10 \mu g/L$ [4]. Với những tác hại nghiêm trọng của chì đến sức khỏe con người như vậy nên việc xác định hàm lượng chì trong các mẫu, nhất là mẫu nước là rất cần thiết. Có nhiều phương pháp xác định chì như phương pháp phổ hấp thu nguyên tử [5-7], phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử plasma [8], phương pháp đo phổ huỳnh quang nguyên tử [9], phương pháp điện hóa [10], ... Thông thường các phương pháp này cần phải thực hiện bước tách chiết và làm giàu chì trước khi phân tích. Trong những năm gần đây, việc kết hợp phương pháp phổ hấp thu nguyên tử với các kỹ thuật làm giàu ion chì trong mẫu rất được chú trọng phát triển [11-13]. Một trong những kỹ thuật đó là kỹ thuật chiết pha rắn (SPE) để tách chiết ion kim loại từ các nền mẫu phức tạp và làm giàu chúng trong cùng một pha hoặc các pha khác nhau [14-16]. Cơ chế cơ bản của SPE là sự hấp phụ các chất phân tích lên chất hấp phụ từ pha nước, chất phân tích sau đó được rửa giải bằng dung môi thích hợp [17]. Chất hấp phụ rắn có nhiều loại và được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau. Tuy nhiên, các chất hấp phụ này có độ chọn lọc và độ nhạy chưa cao đối với các chất phân tích. Do đó, cần phải phát triển loại chất hấp phụ mới có hiệu suất hấp phụ cao hơn. Tính chọn lọc và độ nhạy của SPE được cải thiện bằng cách kết hợp với vật liệu polymer in dầu ion SPE-IIP, đây là một kỹ thuật mới rất thành công để tách chiết, làm giàu ion kim loại ở hàm lượng vết [18-21]. Các IIP thường được tổng hợp bằng phản ứng giữa các monome chức năng, chất liên kết chéo, chất khơi mào và các cation [22-24]. Trong

quá trình trùng hợp, sự tạo phức xảy ra giữa monome và cation, sau đó, phức được bao quanh bởi chất liên kết ngang, tạo thành một mạng lưới polymer ba chiều nơi các cation được giữ lại. Sau đó, các ion khuôn mẫu này được loại bỏ để lại các vị trí lỗ trống có kích thước, hình dạng của chính ion cần phân tích. Việc sử dụng vật liệu IIP không chỉ có thể làm giàu mẫu mà còn có thể làm tăng tính chọn lọc đối với ion cần phân tích, đặc biệt khi mẫu có nền phức tạp và chứa nhiều ion cản trở gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích [25- 27]. Vật liệu polymer in dấu ion chì đã và đang thu hút sự quan tâm lớn trong cộng đồng khoa học vì vật liệu này không chỉ có những tính chất ưu việt như tính ổn định, dung lượng hấp phụ cao, khả năng tái sử dụng, khả năng làm giàu, làm sạch mẫu cao mà còn có khả năng làm tăng tính chọn lọc của ion chì [2,3, 28]. Trong những năm gần đây, vật liệu polymer in dấu ion đã rất phát triển và thay đổi liên tục như polymer in dấu ion Pb^{2+} (Pb-IIPs) bằng phương pháp trùng hợp với sự hỗ trợ sóng siêu âm do Abdullaha công bố vào năm 2020 [29], vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2@IIP$ do Zohreh Dahaghin công bố vào năm 2021 [2], vật liệu Pb-IIP dựa trên rhodizonate do Florde Liss Meza López công bố vào năm 2021 [30]; vật liệu $MnFe_2O_4@SiO_2/GO-IIP$ do Li Hou công bố vào năm 2021 [31] và vật liệu in dấu ion phát huỳnh quang chọn lọc cho Pb do WilliamRené công bố vào năm 2022 [32]. Trên cơ sở đó, trong bài nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp và ứng dụng vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2-IIP$ để chiết làm giàu ion Pb^{2+} trong mẫu. Quy trình xác định hàm lượng chì bằng phương pháp hấp thu nguyên tử sử dụng kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa GF-AAS kết hợp với vật liệu polymer in dấu ion Pb^{2+} được thẩm định với những thông số tối ưu. Phương pháp nghiên cứu được ứng dụng để xác định hàm lượng vết của chì trong các mẫu nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất có độ tinh khiết phân tích gồm dung dịch chuẩn $Pb(NO_3)_2$ 1000 mg/L; Tetraethyl orthosilicate; Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA); Etanol 99% (Merck). Titanium(IV) butoxide (97%); Azobisisobutyronitrile (12% pha trong acetone) (AIBN); 1-Octanethiol, 1-Mercaptocane (Sigma-Aldrich). Muối $FeCl_2.4H_2O$, muối $FeCl_3.6H_2O$, muối $Pb(NO_3)_2.4H_2O$, NaOH, NH_4OH (Xilong) và một số hóa chất khác. Nước cất được sử dụng là nước cất 2 lần.

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, cân phân tích OHAUS model PA 214 (Mỹ), máy khuấy từ DSO-500D (Đài Loan), tủ sấy, máy đo pH ADWA (Hungary) và các dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm.

Máy quang phổ hấp thu nguyên tử GF-AAS (Perkin Elmer AAS 300, Mỹ) với các thông số như **bảng 1**.

Bảng 1. Các thông số của thiết bị GF-AAS

Thông số lò graphite đối với nguyên tố Pb	
Bước sóng	283,3 nm
Khe đo	0,7 nm
Môi trường đo	Khí trợ Ar
Làm lạnh	Nước
Cuvet chứa mẫu	Cuvet graphite
Thể tích mẫu	20 μ L
Chế độ đo	Có bổ chính nền AA-BG
Kỹ thuật bổ chính nền	Đèn D ₂ (Deterium)

2.2. Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu nước sinh hoạt được lấy tại công ty cấp thoát nước tại quận 12, công ty khai thác sản xuất và cung cấp nước sạch tại tỉnh Long An, mẫu nước thải trước và sau hệ thống xử lý tại bể xử lý nước thải tại công ty đầu tư phát triển môi trường tại quận 12. Các mẫu này được lấy tại hiện trường, acid hóa tới pH < 2 bằng acid HNO_3 , vận chuyển về phòng thí nghiệm và bảo quản trong ngăn mát tủ lạnh. Mẫu được lọc qua màng 0,22 μ m trước khi đem phân tích.

2.3. Tổng hợp vật liệu polymer in dấu ion Pb²⁺

2.3.1. Quy trình tổng hợp vật liệu

Vật liệu polymer in dấu ion Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-IIP được tổng hợp theo tài liệu tham khảo [1,2,21,26,28,29], quy trình như sau: Cân 0,5g vật liệu Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ đã được tổng hợp trước đó theo phương pháp solgel [11,21,26] cho vào bình cầu chứa 50 mL etanol, thêm lần lượt 2 mmol 1-Mercaptoctane, 8 mmol acid methacrylic và 1 mmol Pb(NO₃)₂, khuấy hỗn hợp phản ứng trong 40 phút. Sau đó, 1 mmol AIBN và 40 mmol EGDMA lần lượt được thêm vào bình cầu. Hỗn hợp phản ứng được tiếp tục khuấy trong 5 giờ ở nhiệt độ 60 °C trong môi trường khí nitơ. Sản phẩm được rửa bằng hỗn hợp nước/etanol tỉ lệ 4:1 (v/v) nhiều lần để loại bỏ các hóa chất còn dư. Sau đó, dung dịch HNO₃ 30% được thêm vào sản phẩm vừa thu được rồi khuấy trong 6 giờ ở nhiệt độ phòng để loại bỏ các ion Pb²⁺ có trong vật liệu. Cuối cùng, vật liệu Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-IIP được thu bằng nam châm rồi rửa nhiều lần bằng nước cất và đem sấy ở 60 °C trong 24 giờ. Vật liệu polymer không in dấu ion (Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-NIP) được tổng hợp tương tự nhưng không thêm ion Pb²⁺ trong quá trình tổng hợp.

2.3.2. Khảo sát khả năng chọn lọc của vật liệu

Trong thành phần của mẫu thật có chứa nhiều cation kim loại khác nhau có cùng điện tích và bán kính nguyên tử gần với ion Pb²⁺ như Cd²⁺, Cu²⁺, ... Các nguyên tố này có trong mẫu có thể ảnh hưởng đến khả năng chọn lọc của vật liệu. Quy trình khảo sát khả năng chọn lọc của vật liệu được thực hiện như mục 2.4.1 với hỗn hợp dung dịch gồm Pb²⁺, Cd²⁺ và Cu²⁺ có nồng độ là 500 µg/L. Khả năng chọn lọc của vật liệu đối với ion Pb được đánh giá thông qua các thông số là hệ số phân bố K_d, hệ số chọn lọc K và hệ số chọn lọc tương đối (K') [29].

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m \times C_e} \quad (1)$$

$$K_{Pb^{2+}/M^{n+}} = \frac{K_d^{Pb^{2+}}}{K_d^{M^{n+}}} \quad (2)$$

$$K' = \frac{K_{IIP}}{K_{NIP}} \quad (3)$$

Trong đó K_d là hệ số phân bố; C₀ là nồng độ ban đầu của dung dịch Pb²⁺ (mg/L); C_e là nồng độ còn lại tại thời điểm cân bằng của dung dịch Pb²⁺ (mg/L); V là thể tích dung dịch hấp phụ (L); m là khối lượng của vật liệu (g); K_{Pb²⁺/Mⁿ⁺} là hệ số chọn lọc của Pb²⁺ so với ion kim loại Mⁿ⁺; K' là hệ số chọn lọc tương đối.

2.3.3. Khảo sát khả năng tái sử dụng của vật liệu

Khả năng tái sử dụng của vật liệu được khảo sát với dung dịch chuẩn Pb²⁺ có nồng độ trong 100 µg/L, quy trình được thực hiện như mục 2.4.1. Vật liệu sau khi giải hấp phụ ion Pb²⁺ được rửa bằng nước cất đến khi pH trung tính, sấy khô rồi tiếp tục sử dụng lần 2 với quy trình tương tự như lần 1. Quy trình tái sử dụng lần 3, lần 4, lần 5 được thực hiện tương tự.

2.4. Thâm định phương pháp xác định chì bằng phương pháp GF-AAS kết hợp với vật liệu polymer in dấu ion

2.4.1. Quy trình làm giàu và phân tích chì

Cân 50 mg vật liệu cho vào dụng cụ chứa 200 mL dung dịch chuẩn Pb²⁺, điều chỉnh pH về 7, đánh siêu âm 20 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, vật liệu được thu hồi bằng nam châm và được rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ hóa chất dư. Thêm 10 mL dung dịch HNO₃ 30% vào vật liệu vừa thu hồi và đánh siêu âm trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ phòng để giải hấp ion Pb²⁺. Vật liệu được thu hồi bằng nam châm, phần dung dịch mẫu sau khi giải hấp được lọc qua màng 0,22 µm rồi đem đi xác định bằng phương pháp GF-AAS với các thông số của lò đã tối ưu.

2.4.2. Khảo sát khoảng tuyến tính của phương pháp và xây dựng đường chuẩn

Khoảng tuyến tính của phương pháp được khảo sát với dung dịch chuẩn Pb^{2+} có nồng độ trong khoảng 5 ÷ 200 $\mu g/L$, quy trình được thực hiện như mục 2.4.1. Đường chuẩn được xây dựng dựa trên kết quả khoảng tuyến tính với khoảng nồng độ được lựa chọn nằm trong khoảng tuyến tính và chứa nồng độ chất phân tích có trong mẫu.

2.4.3. Khảo sát giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp

Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp được tính dựa vào kết quả phân tích lặp lại 10 mẫu thêm dung dịch chuẩn Pb^{2+} 10 $\mu g/L$ theo công thức (4); (5); (6):

$$MDL = t_{(n-1; 1-\alpha=0,99)} \times S_D \quad (4)$$

$$MQL = 10S_D \quad (5)$$

$$S_D = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Trong đó \bar{X} là nồng độ trung bình của mẫu sau n lần đo ($\mu g/L$); X_i là nồng độ của mẫu thứ i ($\mu g/L$); S_D là độ lệch chuẩn của mẫu ($\mu g/L$); $t_{(n-1, 1-\alpha=0,99)}$ là hệ số Student với độ tin cậy 99%, bậc tự do n-1.

2.4.4. Khảo sát độ lặp lại của phương pháp

Độ lặp lại của phương pháp được tiến hành bằng cách thêm dung dịch chuẩn Pb^{2+} vào mẫu thử với các nồng độ lần lượt là thấp, trung bình, cao; ứng với các nồng độ Pb^{2+} là 10 ($\mu g/L$); 20 ($\mu g/L$); 30 ($\mu g/L$), quy trình được thực hiện như mục 2.4.1. Ở mỗi nồng độ phân tích lặp lại 6 lần, dựa vào kết quả phân tích tiến hành đánh giá độ lặp lại (RSD %) của phương pháp theo công thức (7); (8) và (9):

$$RSD(\%) = \frac{S_D \times 100}{\bar{X}} \quad (7)$$

$$PRSD(\text{Hortwitz}) = 2C^{-0,15} \quad (8)$$

$$\text{HorRat} = \frac{RSD}{PRSD} \quad (9)$$

Với RSD là độ lệch chuẩn tương đối (%); RSD (Hortwitz) là độ lệch chuẩn tính theo Hortwitz

2.4.5. Xác định độ lặp lại trung gian của phương pháp

Độ lặp lại trung gian của phương pháp được tiến hành ở những ngày khác nhau và được thực hiện bằng cách thêm dung dịch chuẩn Pb^{2+} vào mẫu thử với các nồng độ lần lượt là thấp, trung bình, cao; ứng với các nồng độ Pb^{2+} là 10 ($\mu g/L$); 20 ($\mu g/L$); 30 ($\mu g/L$), quy trình được thực hiện như mục 2.4.1. Ở mỗi nồng độ phân tích lặp lại 6 lần, dựa vào kết quả phân tích tiến hành đánh giá độ lặp lại trung gian (RSD_R) của phương pháp theo công thức (10) ÷ (16):

Độ lệch chuẩn của riêng từng ngày

$$S_{r_i} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (10)$$

Độ lệch chuẩn trung bình giữa những ngày khác nhau

$$S_r = \sqrt{\frac{f_1 S_1^2 + f_2 S_2^2 + \dots}{f_1 + f_2 + \dots}} \quad (11)$$

Tính độ lệch chuẩn tập mẫu gộp của tất cả các kiểm nghiệm viên khác hoặc thời gian khác nhau S_X

$$S_X = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (12)$$

Tính độ lệch chuẩn giữa các kiểm nghiệm viên hoặc các ngày khác nhau S_L theo công thức:

$$S_L = \sqrt{\frac{S_X^2 - S_r^2}{\bar{n}}} \quad (13)$$

Độ lệch chuẩn tái lập:

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2} \quad (14)$$

Tính độ lệch chuẩn tương đối tái lập RSD_R và so sánh với tiêu chuẩn

$$RSD_R (\%) = \frac{S_R \times 100}{\bar{X}} \quad (15)$$

Tính RSD_R và so sánh với tiêu chuẩn cho phép đối với RSD_R được xác định theo phương trình Horwitz. Độ lặp trung gian của phương pháp đạt yêu cầu nếu:

$$0,3 \leq HorRat = \frac{RSD}{PRSD} \leq 1,3 \quad (16)$$

Với C được tính là phần tỉ lệ.

2.4.6. Khảo sát hiệu suất thu hồi của phương pháp

Hiệu suất thu hồi của phương pháp được tiến hành bằng cách thêm dung dịch chuẩn Pb^{2+} vào mẫu thử với các nồng độ lần lượt là thấp, trung bình, cao; ứng với các nồng độ Pb^{2+} là 10 ($\mu g/L$); 20 ($\mu g/L$); 30 ($\mu g/L$), quy trình được thực hiện như mục 2.4.1. Ở mỗi nồng độ phân tích lặp lại 6 lần, từ đó tính được hiệu suất thu hồi của phương pháp theo công thức:

$$H(\%) = \frac{C_{m+c} - C_m}{C_c} \times 100 \quad (17)$$

Với C_{m+c} là nồng độ của mẫu sau khi thêm chuẩn ($\mu g/L$); C_m là nồng độ của dung dịch mẫu ($\mu g/L$); C_c là nồng độ của chuẩn thêm vào ($\mu g/L$).

2.4.7. Xác định hàm lượng chì có trong các mẫu nước

Hàm lượng chì trong các mẫu đã được chuẩn bị ở mục 2.2 được phân tích theo quy trình như mục 2.4.1. Hàm lượng Pb có trong mẫu tính theo công thức:

$$C_m = \frac{C_{đo} \times V_{đm}}{V_m} \quad (18)$$

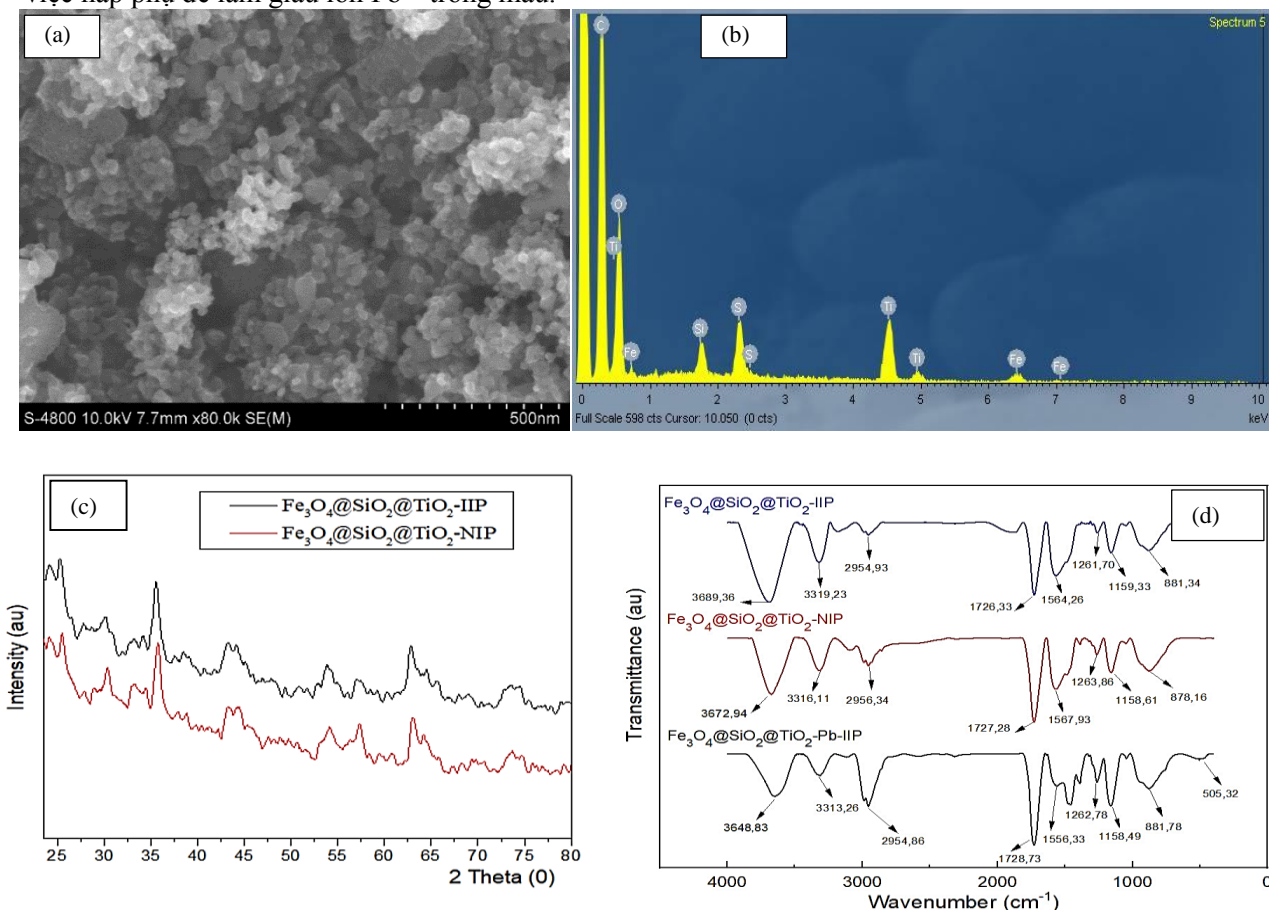
Với C_m là nồng độ ban đầu của mẫu ($\mu g/L$); $C_{đo}$ là nồng độ của mẫu đo được ($\mu g/L$); V_m là thể tích của mẫu (mL); $V_{đm}$ là thể tích định mức (mL).

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tính chất của vật liệu polymer ion dẫu ion

Hình thái bề mặt của vật liệu in dẫu ion $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP được hiển thị ở hình 1a. Hình 1a cho thấy vật liệu IIP có dạng hạt với kích thước từ 30÷50 nm. Hình 1b phân tích thành phần nguyên tố trong phổ EDX cho thấy vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP chứa các nguyên tố chính cấu thành nên vật liệu là C; Fe; Si; Ti; O; S. Hình 1c thể hiện giản đồ XRD của vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP và $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -NIP. Trong đó, các đỉnh xuất hiện tại góc 2θ gồm $30,16^\circ$, $35,46^\circ$, $43,12^\circ$, $53,9^\circ$, $57,5^\circ$, và $63,16^\circ$ thuộc về nano Fe_3O_4 [20], các đỉnh xuất hiện tại góc 2θ gồm $25,5^\circ$; $47,8^\circ$; $55,5^\circ$; và 62° thuộc về nano TiO_2 [33]. Hình 1d thể hiện phổ FT-IR của vật liệu in dẫu ion ($Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP), không in dẫu ion ($Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -NIP) và vật liệu in dẫu ion chưa rửa giải chì ($Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -Pb-IIP). Hình 1d cho thấy cả 3 phổ có sự tương đồng về mặt tín hiệu và hiển thị các đỉnh dao động tương tự nhau. Trong phổ của vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -Pb-IIP xuất hiện tín hiệu ở số sóng gần 505 cm^{-1} , trong khi đó phổ $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP và $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -NIP không xuất hiện tín hiệu ở khoảng số sóng này. Điều này có thể được giải thích là do dao động của Pb-O, cho thấy sự hình thành liên kết giữa Pb và vật liệu IIP [29]. Dao động tại các số sóng $1726 \div 1728 \text{ cm}^{-1}$, $1556 \div 1567 \text{ cm}^{-1}$, $1158 \div 1159 \text{ cm}^{-1}$, $2954 \div 2956 \text{ cm}^{-1}$ lần

lượt thể hiện các liên kết cacbonyl C=O, C=C, C-O-C, C-H của phân tử EDGMA. Tín hiệu tại số sóng $1261 \div 1263 \text{ cm}^{-1}$ là dao động của liên kết C-O, đỉnh đặc trưng của monome chức năng MAA. Như vậy, với kết quả về trạng thái bề mặt, phổ nguyên tố EDX, giản đồ XRD và phổ FT-IR cho thấy rằng vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ -IIP đã được tổng hợp thành công với tất cả tính chất và thành phần chính, sẵn sàng cho việc hấp phụ để làm giàu ion Pb^{2+} trong mẫu.



Hình 1. SEM của vật liệu (a) IIP; (b) Phổ EDX; (c) Giản đồ XRD; (d) Phổ FT-IR của vật liệu

3.2. Khả năng chọn lọc của vật liệu

Kết quả khảo sát khả năng chọn lọc của vật liệu được trình bày ở **bảng 2**. Kết quả phân tích ở **bảng 2** cho thấy rằng vật liệu in dấu ion IIP thể hiện khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} cao hơn nhiều so với các cation khác, đồng thời khả năng chọn lọc của vật liệu in dấu ion IIP cũng cao hơn nhiều với vật liệu không in dấu NIP.

Bảng 2. Các thông số chọn lọc của vật liệu đối với Pb^{2+}

Ion	Vật liệu hấp phụ	Hệ số phân bố của Pb (Kd)	Hệ số phân bố của kim loại M* (Kd)	Hệ số chọn lọc (K)	Hệ số chọn lọc tương đối (K')
$\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	IIP	28,40	0,53	53,43	4,35
	NIP	6,07	0,49	12,28	
$\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$	IIP	28,40	0,77	36,88	3,84
	NIP	6,07	0,63	9,60	

Hệ số phân bố Kd, hệ số chọn lọc K và hệ số chọn lọc tương đối K' ở **bảng 2** cho thấy rằng hệ số chọn lọc vật liệu NIP đối với ion Pb^{2+} so với các ion kim loại khác tương đối thấp. Hệ số chọn lọc của vật liệu in dấu ion IIP của $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$; $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ lần lượt là 53,43; 36,88 cho thấy khả năng chọn lọc của vật liệu đối với Pb^{2+} cao hơn nhiều lần so với các ion khác tồn tại trong dung dịch. Hệ số chọn lọc tương đối của vật liệu

đối với các ion Pb^{2+}/Cu^{2+} ; Pb^{2+}/Cd^{2+} lần lượt là 4,35; 3,84 đều lớn hơn 1 [29]. Các kết quả ở trên đều đưa đến nhận định rằng vật liệu in dấu ion đã được tổng hợp thành công với độ chọn lọc cao đối với ion Pb^{2+} .

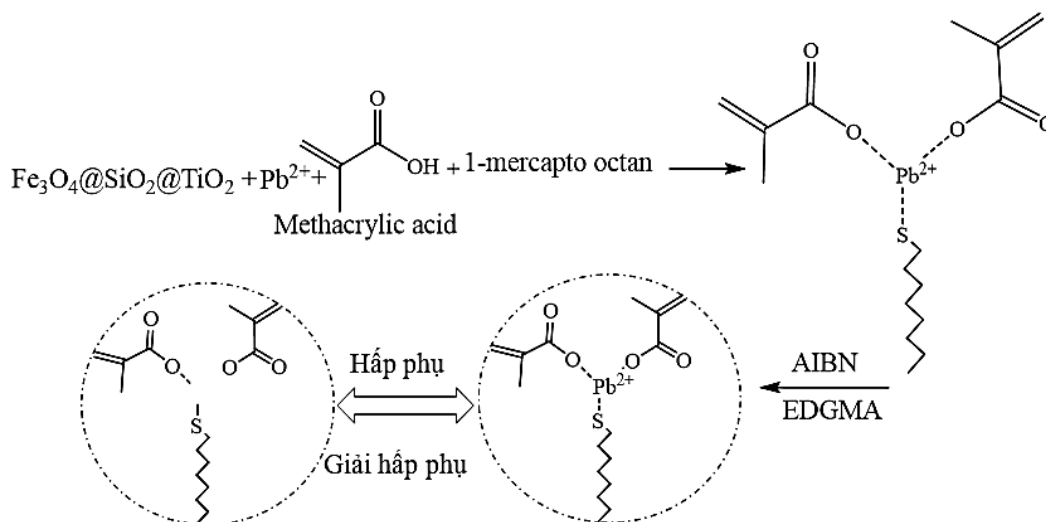
3.3. Khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} của vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP và $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -NIP

Khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} của vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP và $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -NIP được thể hiện ở **bảng 3**. Kết quả ở **bảng 3** cho thấy rằng khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} của vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP cao hơn rất nhiều so với vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -NIP. Điều này có thể được giải thích là do trên bề mặt của vật liệu IIP có rất nhiều khoảng trống tương thích với ion Pb^{2+} do sự in dấu ion Pb^{2+} nên khả năng hấp phụ in dấu trở lại ion Pb^{2+} tốt hơn và chọn lọc hơn. Còn đối với vật liệu NIP, trên bề mặt vật liệu không xảy ra quá trình in dấu ion Pb^{2+} nên sự bắt giữ ion Pb^{2+} chủ yếu do sự hấp phụ ít chọn lọc dẫn đến hiệu suất hấp phụ không cao.

Bảng 3. Khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} của vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP và $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -NIP

	Nồng độ chì ban đầu ($\mu\text{g/L}$)	Nồng độ chì sau giải hấp ($\mu\text{g/L}$)	Hiệu suất (%)
$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP	100	94,53	94,53
$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -NIP		30,65	30,65

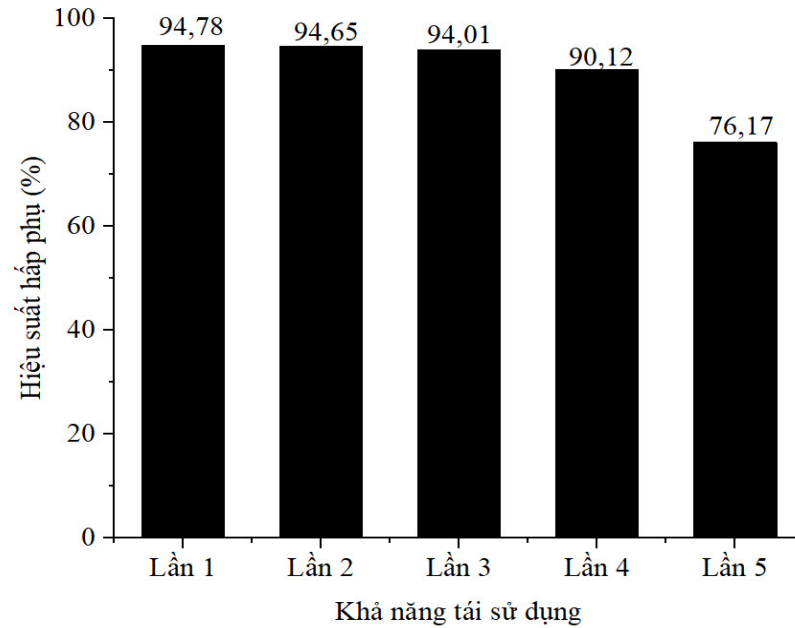
Cơ chế liên kết trong vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP có thể được đề xuất như hình 2.



Hình 2. Cơ chế tương tác của vật liệu với ion Pb^{2+}

3.4. Khả năng tái sử dụng của vật liệu

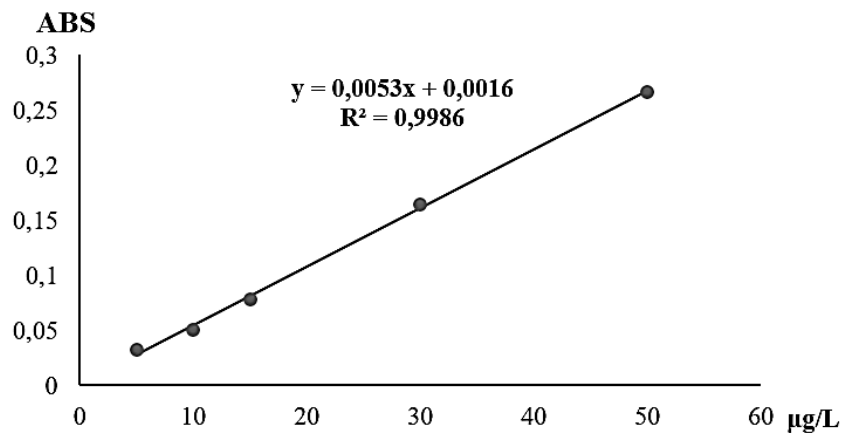
Kết quả ở **hình 3** cho thấy vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP có khả năng tái sử dụng rất cao. Sau 3 lần sử dụng, hiệu suất giải hấp phụ vẫn đạt 94,01%, chỉ lệch khoảng 0,77% so với hiệu suất giải hấp phụ ban đầu. Riêng đến lần tái sử dụng thứ 5, hiệu suất giải hấp phụ có giảm nhưng vẫn ở mức cao 76,17%. Do vậy, vật liệu này có thể tái sử dụng 3 lần trong các ứng dụng phân tích mẫu.



Hình 3. Khả năng tái sử dụng của vật liệu

3.5. Khoảng tuyến tính và đường chuẩn

Kết quả phân tích cho thấy dung dịch Pb^{2+} tuyến tính trong khoảng nồng độ 5÷120 $\mu g/L$ với hệ số tương quan R^2 là 0,9977. Dựa trên khoảng tuyến tính này, đường chuẩn được xây dựng trong khoảng nồng độ 5÷50 $\mu g/L$. Hình 4 cho thấy phương trình đường chuẩn là $y = 0,0053x + 0,0016$ với hệ số $R^2 = 0,9986$.



Hình 4. Đường chuẩn xác định hàm lượng Pb

3.6. Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp

Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp được tính toán lần lượt là 1,11 $\mu g/L$ và 3,32 $\mu g/L$. Kết quả được thể hiện chi tiết ở bảng 4.

Bảng 4. MDL, MQL của phương pháp

Mẫu thử nghiệm	C spike 10 µg/L	Hiệu suất thu hồi (%)
$C_m = \text{KPH} (\mu\text{g/L})$	8,889	88,89
	9,299	92,99
	8,572	85,72
	8,575	85,75
	8,990	89,90
	8,941	89,41
	9,123	91,23
	9,574	95,74
	8,696	86,96
	8,357	83,57
Giá trị trung bình: Mean	8,902	89,02
Độ lệch chuẩn: SD	0,37	
Giới hạn phát hiện: MDL	1,11	
Giới hạn định lượng: MQL	3,32	
$4 \leq R = \text{Mean}/\text{MDL} \leq 10$	8,05	Đạt

3.7. Độ lặp lại của phương pháp

Độ lặp lại của phương pháp được thể hiện ở **bảng 5**.

Bảng 5. Độ lặp lại của phương pháp

Mẫu thử nghiệm	Cspike 10 µg/L	Cspike 20 µg/L	Cspike 30 µg/L
$C_m = \text{KPH} (\mu\text{g/L})$	9,00	17,25	26,77
	8,13	19,36	25,73
	8,06	16,05	30,37
	9,99	20,67	26,07
	9,80	17,69	28,36
	8,24	19,06	30,05
Giá trị trung bình, Mean (µg/L)	8,87	18,35	27,89
Độ lệch chuẩn, SD	0,86	1,66	2,01
Độ lệch chuẩn tương đối, RSD_r %	9,75	9,07	7,22
Độ lệch chuẩn tương đối (Hortwitz): PRSD_r %	15,85	14,28	13,44
$\text{RSD}_r/\text{PRSD}_r$	0,62	0,63	0,54
Đánh giá: $0,3 \leq \text{RSD}_r/\text{PRSD}_r \leq 1,3$	Đạt	Đạt	Đạt

Giá trị độ lặp lại của phương pháp được đánh giá thông qua tỉ số HorRat là tỉ số giữa độ lệch chuẩn tương đối và độ lệch chuẩn tương đối tính theo phương trình hortwitz ($\text{RSD}_r/\text{PRSD}_r$). Kết quả ở **bảng 5** cho thấy rằng ứng với 3 mức nồng độ thêm chuẩn thấp, trung bình và cao thì tỉ lệ $\text{RSD}_r/\text{PRSD}_r$ nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,3 nên phương pháp sử dụng có độ lặp lại đạt yêu cầu [34].

3.8. Độ tái lập trung gian của phương pháp

Độ tái lập trung gian của phương pháp được thực hiện ở những ngày khác nhau, kết quả thể hiện ở **bảng 6**.

Bảng 6. Độ tái lập trung gian của phương pháp

	Thấp		Trung bình		Cao	
	Cspike 10 µg/L	Cspike 10 µg/L	Cspike 20 µg/L	Cspike 20 µg/L	Cspike 30 µg/L	Cspike 30 µg/L
$C_m = \text{KPH } \mu\text{g/L}$	9,00	8,35	17,25	19,85	26,77	26,39
	8,13	8,25	19,36	16,38	25,73	27,41
	8,06	8,45	16,05	18,36	30,37	30,25
	9,99	9,21	20,67	18,22	26,07	27,34
	9,80	8,78	17,69	17,02	28,36	26,22
	8,24	9,94	19,06	19,43	30,05	31,23
	Mean	8,87	8,83	18,35	18,21	27,89
SD	0,865	0,647	1,664	1,339	2,013	2,094
Xtb	8,85		18,28		28,01	
S _x	0,728		1,442		1,963	
n	6		6		6	
S _r	0,764		1,510		2,054	
S _L	0,094		0,184		0,247	
S _R	0,769		1,521		2,069	
RSD _R %	8,69		8,32		7,38	
PRSD _R (Horwitz), %	14,95		13,83		13,15	
RSD _r /PRSD _r	0,582		0,602		0,562	
Đánh giá: $0,3 \leq \text{RSDr/PRSDr} \leq 1,3$	Đạt		Đạt		Đạt	
Ngày thực hiện	Ngày 1	Ngày 2	Ngày 1	Ngày 2	Ngày 1	Ngày 2

Giá trị độ tái lập trung gian của phương pháp được thực hiện ở hai ngày khác nhau và được đánh giá thông qua tỉ số HorRat (RSDr/PRSDr). Kết quả ở **bảng 6** cho thấy rằng ứng với 3 mức nồng độ thêm chuẩn thấp, trung bình và cao thì tỉ lệ RSDr/PRSDr nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,3 nên phương pháp sử dụng có độ tái lập đạt yêu cầu [34].

3.9. Hiệu suất thu hồi của phương pháp

Hiệu suất thu hồi của phương pháp được thể hiện ở **bảng 7**.

Bảng 7. Hiệu suất thu hồi của phương pháp

Mẫu thử nghiệm	Cspike 10 µg/L	H%	Cspike 20 µg/L	H%	Cspike 30 µg/L	H%
$C_{\text{mẫu}} = \text{KPH } \mu\text{g/L}$	9,00	89,99	17,25	86,25	26,77	89,23
	8,13	81,29	19,36	96,80	25,73	85,76
	8,06	80,59	16,05	80,25	30,37	101,23
	9,99	99,90	20,67	103,35	26,07	86,90
	9,80	97,99	17,69	88,45	28,36	94,53
	8,24	82,39	19,06	95,30	30,05	100,16
Hiệu suất trung bình H%	88,69		91,73		92,97	

Kết quả ở **bảng 7** cho thấy hiệu suất thu hồi của phương pháp tương đối cao từ 88,69 đến 92,97%, đạt yêu cầu theo quy định của AOAC. Kết quả này chứng minh rằng phương pháp được sử dụng có độ chính xác cao trong việc xác định hàm lượng chì trong mẫu nước.

3.10. Phân tích chì trong một số mẫu nước

Khả năng chiết pha rắn của vật liệu được ứng dụng để hấp phụ làm giàu ion Pb^{2+} trong các mẫu nước. Các mẫu nước được lấy tại khu vực TPHCM, tỉnh Long An và lọc qua màng 0,22 μm . Ion Pb^{2+} trong mẫu được làm giàu, rửa giải theo quy trình trên và xác định bằng phương pháp GF-AAS. Riêng mẫu nước thải trước xử lý tại quận 12 được phân tích trực tiếp, không ứng dụng quy trình chiết làm giàu vì hàm lượng chì trong mẫu tương đối cao. Kết quả phân tích mẫu được thể hiện ở **bảng 8**.

Bảng 8. Phân tích chì trong một số mẫu nước

Stt	Mẫu	Thể tích mẫu (mL)	Thể tích định mức (mL)	Nồng độ chì ($\mu g/L$)					Phương pháp tham khảo (SMEWW 3113B:2017)
				Phương pháp nghiên cứu				Kết quả \pm SD	
				Thêm chuẩn ($\mu g/L$)	EF*	Kết quả \pm SD	RSD%		H%
1	Nước cấp sinh hoạt tại quận 12	200	10	-	20	KPH**	-	-	KPH** (MDL 5 $\mu g/L$)
				2	20	1,91 \pm 0,08	2,01	92,29	
2	Nước thải trước xử lý tại quận 12	100	100	-	1	44,35 \pm 0,05	2,44	-	44,14 \pm 1,02
3	Nước thải sau xử lý tại quận 12	200	10	-	20	1,35 \pm 0,04	2,86	-	KPH** (MDL 5 $\mu g/L$)
				1	20	2,23 \pm 0,03	1,32	92,41	
4	Nước thải công ty tại Long An	200	10	-	20	0,99 \pm 0,03	2,75	-	
				1	20	1,86 \pm 0,03	1,55	93,12	
5	Nước cấp sinh hoạt tại Long An	200	10	-	20	KPH**	-	-	
				2	20	1,91 \pm 0,03	1,40	95,30	
6	Nước thải công ty tại Củ Chi	200	10	-	20	0,80 \pm 0,04	4,88	-	
				1	20	1,73 \pm 0,02	1,39	93,60	

EF*: Hệ số làm giàu

KPH**: Không phát hiện

3.11. So sánh phương pháp nghiên cứu với một số công bố khác

Phương pháp nghiên cứu sử dụng vật liệu polymer in dấu ion $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP được so sánh với một số công bố khác để chiết làm giàu và xác định chì được thể hiện ở **bảng 9**. Kết quả ở bảng 8 cho thấy phương pháp nghiên cứu là đáng tin cậy dựa trên các thông số MDL và RSD%, và có thể áp dụng để phân tích ion chì trong các mẫu môi trường.

Bảng 9. So sánh phương pháp nghiên cứu với một số công bố khác

Phương pháp	Khoảng tuyến tính, ($\mu g/L$)	RSD, %	MDL, ($\mu g/L$)	Tham khảo
CPE/AAS	1200 \div 40000	4,90	4,30	[35]
Fluorescent Pb-IIP	7,1 \div 60	-	2,10	[36]
Nano TiO_2 / AAS	3 \div 70	4,84	1,38	[37]
TSA*-immobilized silica gel/AAS	-	1,50	3,70	[38]
Pb-DMTD*/UV-Vis	100 \div 40000	2,00	20,00	[39]
Pb-IIP/ICP-OES	0 \div 100	-	1,88	[40]
Pb -dithizone/UV-Vis	60 \div 60000	2,00	10,00	[41]
$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -IIP	5 \div 120	4,14	1,11	Nghiên cứu này

TSA*: Thiosalicylic acid

DMTD*: 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole

4. KẾT LUẬN

Vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-IIP}$ được tổng hợp và ứng dụng thành công trong việc hấp phụ làm giàu ion Pb^{2+} trong mẫu nước. Hàm lượng Pb^{2+} có trong mẫu được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kết hợp với vật liệu polymer in dấu ion. Phương pháp được thẩm định thành công với khoảng tuyến tính là $5\div 120 \mu\text{g/L}$. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp lần lượt là $1,11 \mu\text{g/L}$ và $3,32 \mu\text{g/L}$. Độ lặp lại ở 3 mức nồng độ $10 \mu\text{g/L}$; $20 \mu\text{g/L}$; $30 \mu\text{g/L}$ lần lượt là 9,75 %; 9,07%; 7,22%. Độ tái lập được thực hiện ở những ngày khác nhau ở 3 mức nồng độ tương ứng ở trên lần lượt là 8,69%; 8,32%; 7,38%. Hiệu suất thu hồi của phương pháp tương đối cao trong khoảng 89,69÷92,97 %. Đồng thời phương pháp nghiên cứu tương đối đơn giản, dễ thực hiện, phù hợp với hầu hết các phòng thí nghiệm trong nước. Phương pháp nghiên cứu này hoàn toàn có thể áp dụng để làm giàu và xác định hàm lượng vết chì trong mẫu nước.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi chân thành cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công Nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh và phòng thí nghiệm Công ty Cổ phần Đầu tư Phát triển Môi trường Đại Việt đã tạo điều kiện về trang thiết bị, cơ sở vật chất trong suốt quá trình thực hiện 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] S. Hu, X. Xiong, S. Huang, and X. Lai, Preparation of Pb(II) Ion Imprinted Polymer and Its Application as the Interface of an Electrochemical Sensor for Trace Lead Determination, *Analytical Sciences*, vol. 32, pp. 975-980, 2016.
- [2] Z. Dahaghin, P. A. Kilmartin, and H. Z. Mousavi, Novel ion imprinted polymer electrochemical sensor for the selective detection of lead(II), *Food Chemistry*, vol. 303, pp. 125374, 2020.
- [3] X. Ao and H. Guan, Preparation of Pb(II) ion-imprinted polymers and their application in selective removal from wastewater, *Adsorption Science & Technology*, vol. 36, pp 026361, 2017.
- [4] T. P. Rao, R. Kala, and S. Daniel, Metal ion-imprinted polymers--novel materials for selective recognition of inorganics, *Analytica Chimica Acta*, vol. 578, pp. 105-16, 2006.
- [5] L. Portugal, H. Ferreira, W. Santos, and S. Ferreira, Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, vol. 87, pp. 77-80, 2011.
- [6] M. G. A. Korn, G. L. Santos, S. M. Rosa, L. S. G. Teixeira, and P. V. Oliveira, Determination of cadmium and lead in cetacean Dolphinidae tissue from the coast of Bahia state in Brazil by GFAAS, *Microchemical Journal*, vol. 96, pp. 12-16, 2010.
- [7] J. García, C. Latorre, S. García-Martín, and R. Peña, Comparison of palladium–magnesium nitrate and ammonium dihydrogenphosphate modifiers for lead determination in honey by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Food Chemistry*, vol. 91, pp. 435-442, 2005.
- [8] E. Yourd, J. Tyson, and R. Koons, On-line matrix removal of lead for the determination of trace elements in forensic bullet samples by flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, pp. 1731-1745, 2001.
- [9] D. Korkmaz, N. Ertas, and O. Y. Ataman, A Novel Silica Trap for Lead Determination by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 57, pp. 571-580, 2002.
- [10] X. Li, Electrochemical determination of lead(II) ions in hot spring water based on a multi-walled carbon nanotube-modified glassy carbon electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, vol.13, pp. 3161-3170, 2018.
- [11] R. Jalilian and A. Taheri, Synthesis and application of a novel core-shell-shell magnetic ion imprinted polymer as a selective adsorbent of trace amounts of silver ions, *E-Polymers*, vol. 18, pp. 123-134, 2017.
- [12] N. Jalbani and M. Soyak, Preconcentration/separation of lead at trace level from water samples by mixed micelle cloud point extraction, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 48-51, 2015.
- [13] A. Banazadeh and M. Khaleghi, Determination of Lead and Cadmium in Various Food Samples by Solid Phase Extraction Using a Novel Amino-Vinyl Functionalized Iron Oxide Magnetic Nanoparticles, *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, pp. 91-101, 2016.
- [14] A. A. Ensafi and A. Z. Shiraz, On-line separation and preconcentration of lead(II) by solid-phase extraction using activated carbon loaded with xylenol orange and its determination by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150, pp. 554-9, 2008.

- [15] C. E. Dogan and G. Akcin, Solid Phase Extraction and Determination of Lead in Water Samples Using Silica Gel Homogeneously Modified by Thiosalicylic Acid, *Taylor & Francis*, vol. 40, pp. 2524-2543, 2007.
- [16] M. Karve and R. V. Rajgor, Solid phase extraction of lead on octadecyl bonded silica membrane disk modified with Cyanex302 and determination by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, pp. 607-613, 2007.
- [17] V. Camel, Solid Phase Extraction of Trace Elements, *Spectrochimica Acta*, vol. 58, pp. 1177-1233, 2003.
- [18] R. Sedghi, B. Heidari, and S. Kazemi, Novel magnetic ion-imprinted polymer: an efficient polymeric nanocomposite for selective separation and determination of Pb ions in aqueous media, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, pp. 26297-26306, 2018.
- [19] B. Guo, F. Deng, Y. Zhao, X. Luo, and C. Au, Magnetic ion-imprinted and -SH functionalized polymer for selective removal of Pb(II) from aqueous samples, *Applied Surface Science*, vol. 292, pp. 438-446, 2014.
- [20] A. Pourzad, H. R. Sobhi, M. Behbahani, A. Esrafil, and M. Kermani, Efficient visible light-induced photocatalytic removal of paraquat using N-doped TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ nanocomposite, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 299, p. 112167, 2020.
- [21] N. Esfandiari, M. Kashefi, S. Afsharnezhad, and M. Mirjalili, Insight into Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂ Core-Multishell Nanoparticles on the Elimination of Escherichia Coli, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 244, p. 122633, 2020.
- [22] M. Khajeh, Z. Heidari, and E. Sanchooli, Synthesis, characterization and removal of lead from water samples using lead-ion imprinted polymer, *Chemical Engineering Journal*, vol. 166, pp. 1158-1163, 2011.
- [23] S. Sadeghi and A. A. Mofrad, Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions, *Reactive and Functional Polymers*, vol. 67, pp. 966-976, 2007.
- [24] D. K. Singh and S. Mishra, Synthesis, characterization and removal of Cd(II) using Cd(II)-ion imprinted polymer, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, pp. 1547-1551, 2009.
- [25] F. Qiao, H. Sun, H. Yan, and K. Row, Molecularly Imprinted Polymers for Solid Phase Extraction, *Chromatographia*, vol. 64, pp. 625-634, 2006.
- [26] M. Maeda and R. A. Bartsch, Molecular and Ionic Recognition with Imprinted Polymers, *American Chemical Society*, vol. 703, pp. 1-8, 1998.
- [27] D. Kriz, O. Ramström, and K. Mosbach, Molecular Imprinting: New Possibilities for Sensor Technology, *Analytical Chemistry*, vol. 69, pp. 345A-349A, 1997.
- [28] F. Qiao, H. Sun, H. Yan, and K. Row, Molecularly Imprinted Polymers for Solid Phase Extraction, *Chromatographia*, vol. 64, pp. 625-634, 2006.
- [29] A. Balouch, A. Talpur, F. Naz, K. Ameet, and A.M. Amina, Synthesis of ultrasonic-assisted lead ion imprinted polymer as a selective sorbent for the removal of Pb²⁺ in a real water sample, *Microchemical Journal*, vol. 146, pp. 1160-1168, 2019.
- [30] F. L. M. López, S. Khan, M. A. Silva, G. Picasso, and M. D. P. T. Sotomayor, Systematic study on the synthesis of novel ion-imprinted polymers based on rhodizonate for the highly selective removal of Pb(II), *Reactive and Functional Polymers*, vol. 159, p. 104805, 2021.
- [31] L. Hou, Fabrication of recoverable magnetic surface ion-imprinted polymer based on graphene oxide for fast and selective removal of lead ions from aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 625, p. 126949, 2021.
- [32] W. René, V. Lenoble, K. Laatikainen, B. Viguiet, and C. Branger, Influence of the synthesis parameters on the efficiency of fluorescent ion-imprinted polymers for lead detection, *Reactive and Functional Polymers*, vol. 170, p. 105134, 2022.
- [33] T. Theivasanthi and M. Alagar, Titanium dioxide (TiO₂) Nanoparticles XRD Analyses An Insight, *Ayya Nadar Janaki Ammal College*, Sivakasi-626124, 2013.
- [34] AOAC, Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, 2016.
- [35] X. Wen, Q. Deng, S. Ji, S. Yang, and L. Peng, Design of rapidly synergistic cloud point extraction of ultra-trace lead combined with flame atomic absorption spectrometry determination, *Microchemical Journal*, vol. 100, pp. 31-35, 2012.
- [36] W. Rene, V. Lenoble, M. Chioukh, and C. Branger, A turn-on fluorescent ion-imprinted polymer for selective and reliable optosensing of lead in real water samples, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 319, p. 128252, 2020.
- [37] N. Pourreza, S. Rastegarzadeh, and A. Larki, Simultaneous preconcentration of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) on Nano-TiO₂ modified with 2-mercaptobenzothiazole prior to flame atomic absorption spectrometric determination, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 2680-2686, 2014.
- [38] C. E. Doğan and G. 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.
- [39] M. J. Ahmed and M. A. Mamun, Spectrophotometric determination of lead in industrial, environmental, biological and soil samples using 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, *Talanta*, vol. 55, pp. 43-54, 2001.

[40] N. G. Otero, C. T. Valiño, J. O. Romani, A. M. Piñeiro, and P. B. Barrera, On-line ionic imprinted polymer selective solid-phase extraction of nickel and lead from seawater and their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 395, pp. 1107-15, 2009.

[41] H. Khan, M. J. Ahmed, and M. I. Bhangar, A simple spectrophotometric method for the determination of trace level lead in biological samples in the presence of aqueous micellar solutions, *Spectroscopy*, vol. 20, p. 269568, 2006.

METHOD VALIDATION FOR DETERMINATION OF LEAD IN WATER BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY WITH ION IMPRINTED POLYMER MATERIAL

DUC HOA LE, VAN TRONG NGUYEN, HOAI AN LE, THANH THUY TRAN*

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

*Corresponding: tranthithanhthuy@iuh.edu.vn

Abstract. The procedure for the determination of lead in water samples by atomic absorption spectroscopy using flameless atomization technique GF-AAS combined with Pb²⁺ ions imprinted polymer (IIP) material has been successfully validated. The Pb²⁺ ions imprinted polymer material was synthesized using 1-mercaptotane; methacrylic acid; Pb(NO₃)₂; AIBN and EDGMA 60 °C in 5 hours under nitrogen atmosphere. The characteristics of the materials were analyzed by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray diffraction techniques. Pb²⁺ ions in water samples were re-imprinted into the IIP material, then desorbed with HNO₃ solution and determined by the GF-AAS techniques. Under optimized parameters of GF-AAS instrument, the linear calibration graph was in the range of 5 ÷ 120 µg/L with R²=0.9977. The limit of detection and limit of quantification were 1.11 µg/L and 3.32 µg/L, respectively. Repeatability of 10 µg/L, 20 µg/L, 30 µg/L concentrations was 9.75%; 9.07%; 7.22%, respectively. The reproducibility performed on different days with above three concentrations was 8.69%, 8.32%; 7.38%, respectively. The recovery efficiency of the method was in the range of 89.69 ÷ 92.97%. The research method was applied to analyze the trace of lead content in water samples in HoChiMinh City, Long An Province and evaluated according to the standards of the Ministry of Health and the Ministry of Natural Resources and Environment.

Keywords. Lead, GF-AAS, ion imprinted polymer, method validation

Ngày gửi bài: 04/01/2022

Ngày chấp nhận đăng: 21/05/2022