

TỔNG HỢP VẬT LIỆU $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ NANOCOMPOSIT ĐỂ TÁCH CHIẾT VÀ LÀM GIÀU Pb, ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH Pb TRONG MẪU NƯỚC

TRẦN THỊ THANH THÚY*, VŨ HỮU TÀI, NGUYỄN VĂN TRỌNG, LÊ HOÀI ÂN

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/jstiuh.v62i02.4776>

Tóm tắt. Ion chì trong mẫu được làm giàu bằng vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 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 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposit được phân tích bằng các phương pháp SEM, EDX, XRD. Các điều kiện chiết pha rắn sử dụng vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 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 8 và nồng độ chất giải hấp phụ HNO_3 2M thì hiệu suất hấp phụ đạt 100% và hiệu suất giải hấp đạt 94,5% với nồng độ ban đầu của ion Pb^{2+} là 200 $\mu\text{g/L}$. Với các điều kiện tối ưu, ion chì được xác định bằng phương pháp phổ nguyên tử GF-AAS với nồng độ chì theo đường chuẩn tuyến tính trong khoảng 5,0÷40,0 $\mu\text{g/L}$ ($r^2 = 0,9998$). Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp lần lượt là 0,9 $\mu\text{g/L}$ và 3,0 $\mu\text{g/L}$; hiệu suất thu hồi của phương pháp khoảng 92,1%. Phương pháp được ứng dụng để xác định ion chì trong mẫu nước.

Từ khóa. $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposit, chiết pha rắn, chì, GF-AAS.

1. MỞ ĐẦU

Chì là một kim loại độc 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. 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, [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 [18,19]. Với rất nhiều ưu điểm vượt trội như vậy, trong bài nghiên cứu này vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 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.

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 (TiO_2 P25, Sigma Aldrich >99,9%); $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>98%); $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (>99%) của Prolabo Company; dung dịch chuẩn gốc Pb (1000 $\mu\text{g/L}$) của Merk Company, HNO_3 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, Nhật Bản), thiết bị phân tích nguyên tố EDX Micro Analyzer H-7593 (Horiba, Nhật Bản), thiết bị phân tích trạng thái tinh thể XRD 6100 (Shimadzu, Mỹ), máy quang phổ hấp thụ nguyên tử GF-AAS 300 (Perkin Elmer, Mỹ), cân phân tích OHAUS PA 214 (Mỹ), tủ sấy và các dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm.

2.2. Tổng hợp và phân tích tính chất của vật liệu TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposit

Vật liệu TiO₂/Fe₃O₄ được tổng hợp theo quy trình sau [20,21]: Cân 1,0 g TiO₂ cho vào cốc thủy tinh chứa 50 mL nước khử ion, khuấy trong 30 phút để phân tán đều TiO₂ trong nước. Tiếp theo, cân 0,1 g FeSO₄.7H₂O và 0,2 g FeCl₃.6H₂O hòa tan trong 50 mL nước khử ion rồi cho từ từ vào cốc thủy tinh chứa TiO₂ đã phân tán ở trên, thêm NaOH 1,0 M đến pH 12 và khuấy liên tục trong 2 giờ ở 70 °C để thu được kết tủa, rửa kết tủa bằng hỗn hợp ethanol và nước (tỉ lệ 1:1) cho đến khi pH dung dịch về khoảng khoảng bằng 7. Kết tủa sau đó được sấy khô ở 100 °C trong 5 giờ để thu được vật liệu nano TiO₂/Fe₃O₄.

Hình thái bề mặt của vật liệu TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposit được phân tích bằng thiết bị SEM S-4800 với điện áp gia tốc 10 kV. Thành phần nguyên tố của vật liệu được phân tích bởi EDX Micro Analyzer H-7593. Thành phần pha tinh thể của vật liệu được xác định bằng máy đo nhiễu xạ tia X XRD 6100 với bức xạ CuK α .

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 [18]: Cân m (mg) vật liệu TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposit cho vào dụng cụ chứa, thêm 10 mL dung dịch chuẩn Pb²⁺ 200 μ g/L vào, điều chỉnh pH 8 bằng NaOH 1,0 M rồi lắc trong 60 phút. Vật liệu được tách ra bằng nam châm, phần dung dịch được phân tích bằng phương pháp AAS để xác định hiệu suất hấp phụ. Tiếp theo, 5 mL dung dịch HNO₃ 2,0 M được thêm vào vật liệu hấp phụ chì (TiO₂/Fe₃O₄ – Pb²⁺), đem siêu âm trong khoảng 10 phút để giải hấp phụ các ion Pb²⁺ ra khỏi vật liệu. Cuối cùng, vật liệu được thu hồi bằng nam châm, dung dịch rửa giải chứa ion Pb²⁺ được phân tích bằng phương pháp GF-AAS (SMEWW 3113B: 2012) [22]. Mẫu trắng được thực hiện tương tự trong cùng điều kiện nhưng không chứa dung dịch chuẩn Pb²⁺.

Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức 1.

$$H_{hp} = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad (1)$$

Với C₀ là nồng độ ban đầu của dung dịch Pb²⁺ (μ g /L); C_e là nồng độ dung dịch Pb²⁺ còn lại tại thời điểm cân bằng (μ g /L).

Hiệu suất giải hấp phụ được tính theo công thức 2.

$$H_{ghp} = \frac{C_1 \times 100}{C_0} \times \frac{H_{hp}}{100} \quad (2)$$

Với C₀ là nồng độ ban đầu của dung dịch Pb²⁺ (μ g /L); C₁ là nồng độ dung dịch Pb²⁺ sau khi được giải hấp phụ (μ g /L).

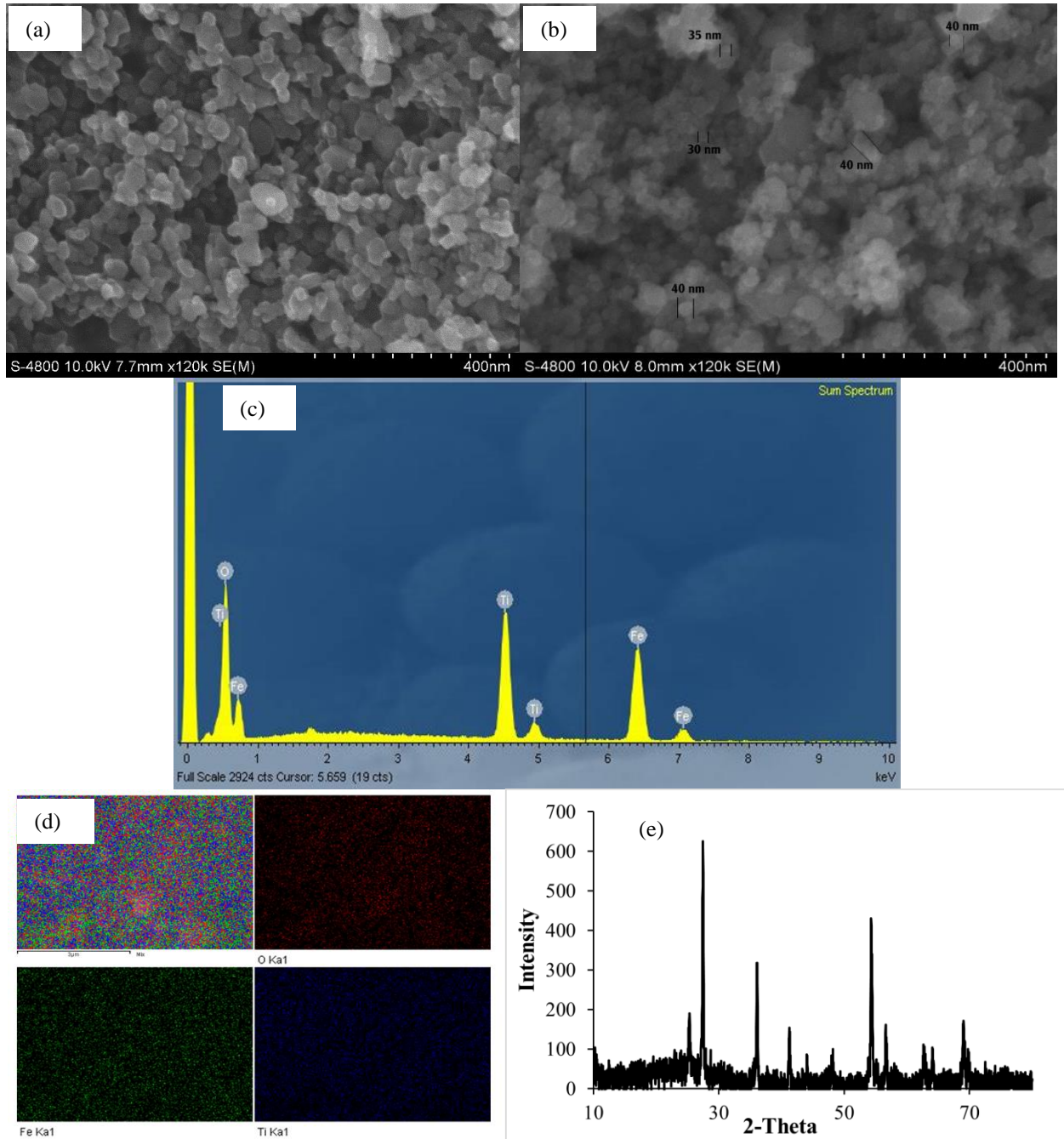
Mẫu nước được lấy tại các địa điểm ở Thành phố Hồ Chí Minh, sau đó được lọc qua màng 0,22 μ m và điều chỉnh về pH \leq 7 trước khi phân tích. Quá trình làm giàu ion Pb²⁺ bằng kỹ thuật chiết pha rắn rửa giải và xác định ion Pb²⁺ trong mẫu nước được thực hiện theo phương pháp trên.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tính chất của vật liệu TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposit

Hình 1 thể hiện trạng thái bề mặt của vật liệu TiO₂ (hình 1a) và TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposit (hình 1b). Hình 1b với thang đo 400 nm cho thấy rằng các hạt TiO₂, Fe₃O₄ phân bố khá đồng nhất lẫn nhau với kích thước trong khoảng 30÷40 nm. Hình 1c thể hiện thành phần nguyên tố trong phổ EDX, kết quả cho thấy vật liệu TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposit chứa các nguyên tố chính của vật liệu với thành phần là Ti, O, và Fe. Hơn thế nữa, kết quả ánh xạ nguyên tố cho thấy sự phân bố rất đồng đều giữa các nguyên tố trên bề mặt vật liệu (hình 1d). Hình 1e cho thấy giản đồ XRD của vật liệu TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposit chứa tất cả các peak đặc trưng của Fe₃O₄ và TiO₂ [23,24]. Trong đó, peak đại diện Fe₃O₄ xuất hiện ở các góc 2 θ = 35,75°; 41,28°; 48,08°; 56,32°; và 62,64° tương đồng một số peak với dữ liệu phổ chuẩn JCPDS cards No. 89-3854. Và

peak đại diện TiO_2 thể hiện ở góc $2\theta = 25,34^\circ; 27,46^\circ; 54,32^\circ$ và $68,96^\circ$ tương đồng một số peak với dữ liệu phổ chuẩn JCPDS cards No. 21-1272. Điều đó xác nhận sự hiện diện của các pha tinh thể trong vật liệu hấp phụ đã tổng hợp. Như vậy, với kết quả về trạng thái bề mặt, phổ nguyên tố EDX, ánh xạ nguyên tố, và giản đồ XRD cho thấy rằng vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposit đã được tổng hợp thành công với dạng hạt đồng đều chứa thành phần chính ở dạng tinh thể, sẵn sàng cho việc hấp phụ để làm giàu ion Pb^{2+} trong mẫu.



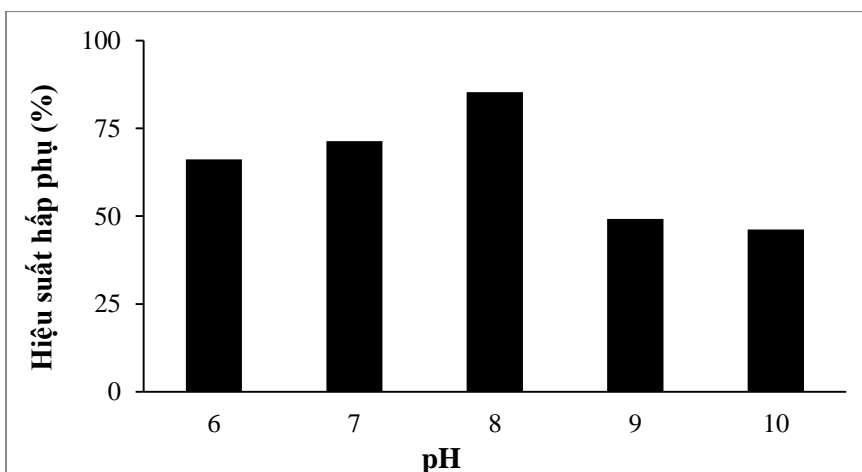
Hình 1. a) SEM của nano TiO_2 ; b) SEM của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposit; c) Phổ nguyên tố EDX; d) Kết quả ánh xạ nguyên tố; e) Giản đồ XRD của vật liệu.

3.2. Tối ưu hóa điều kiện làm giàu chì của vật liệu

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

pH có vai trò quan trọng trong việc hấp phụ các ion Pb^{2+} lên bề mặt pha rắn của vật liệu. Trong dung dịch, điện tích của vật liệu nanocomposit là âm nếu $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ (điểm đẳng điện) và dương nếu $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ [25].

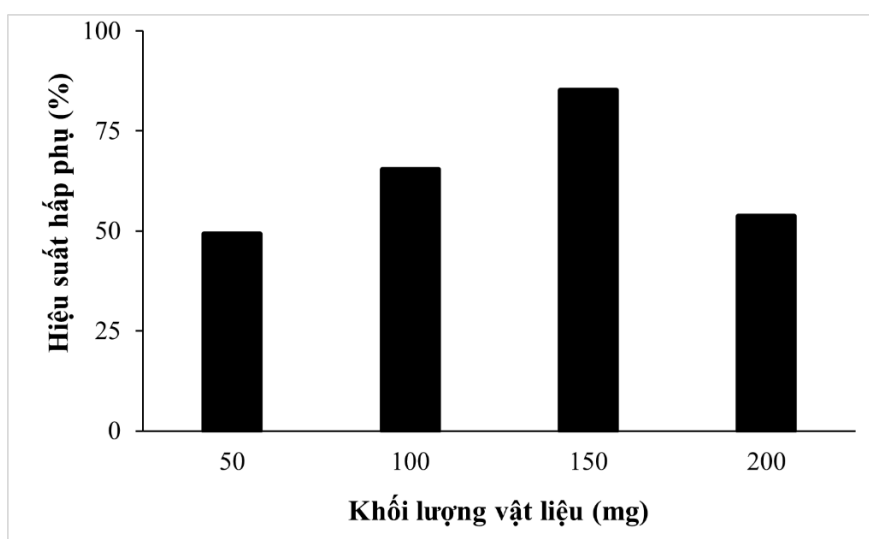
Do đó, ở $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ khi có sự tồn tại của bất kỳ cation nào trong pha nước, chúng có thể được hấp phụ trên bề mặt nanocomposite. Theo [26], pH_{pzc} của TiO_2 khoảng 6,2, điều này có nghĩa là khi $\text{pH} > 6,2$, bề mặt vật liệu TiO_2 mang điện tích âm, dễ dàng hấp phụ ion Pb^{2+} . Và pH_{pzc} của Fe_3O_4 khoảng 3÷4, có nghĩa là khi $\text{pH} > 3,5$ bề mặt vật liệu Fe_3O_4 mang điện tích âm [27]. Dựa vào pH_{pzc} của vật liệu, trong nghiên cứu này, pH được khảo sát trong khoảng 6÷10 với nồng độ dung dịch Pb^{2+} là 200 $\mu\text{g/L}$, khối lượng vật liệu là 150 mg. Kết quả ở hình 2 cho thấy hiệu suất hấp phụ ion Pb^{2+} tăng dần khi pH của dung dịch thay đổi trong khoảng 6÷8 và hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất ở $\text{pH} = 8$. Khi pH tăng lên trong khoảng 9÷10 thì hiệu suất hấp phụ giảm, điều này có thể do các ion Pb^{2+} bị kết tủa $\text{Pb}(\text{OH})_2$ nên không thể hấp phụ lên bề mặt vật liệu. Do vậy, pH 8 được chọn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH

3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

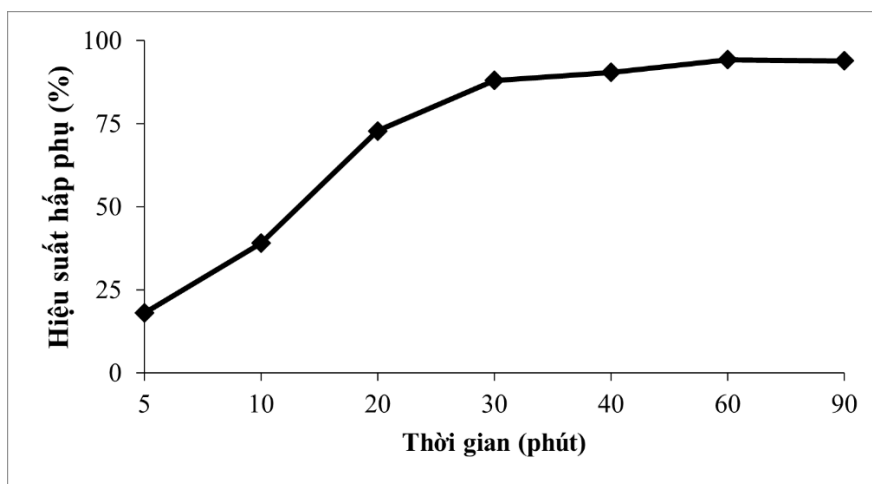
Khối lượng của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposit cũng là một yếu tố quan trọng đối với sự hấp phụ các ion Pb^{2+} trong dung dịch nước. Khối lượng vật liệu ở pH tối ưu được khảo sát trong khoảng 50÷200 mg với 10 mL dung dịch Pb^{2+} là 200 $\mu\text{g/L}$. Như có thể thấy trong hình 3, hiệu suất hấp phụ cao nhất khi sử dụng 150 mg vật liệu. Do đó, khối lượng 150 mg vật liệu hấp phụ $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 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

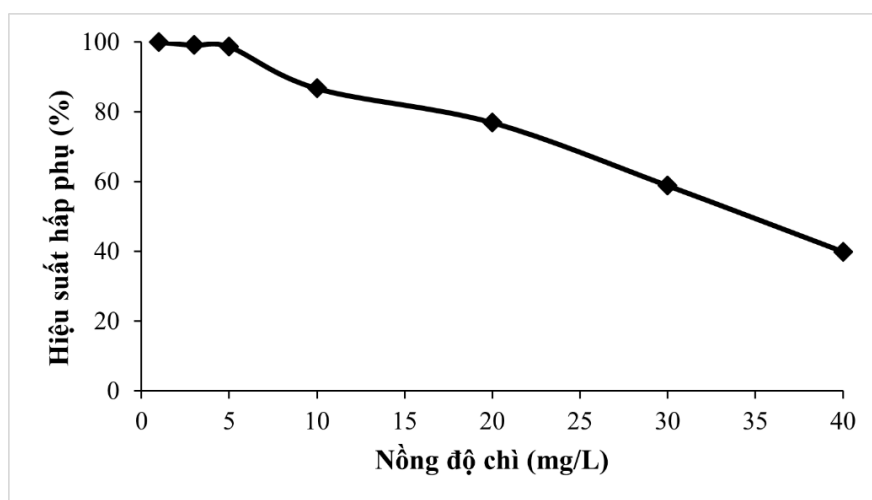
Thời gian cũng đóng một vai trò quan trọng trong quá trình vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ hấp phụ chì. Trong nghiên cứu này, thời gian được khảo sát từ 5-90 phút. Kết quả ở hình 4 cho thấy hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất sau 60 phút. Do đó, thời gian 60 phút được chọn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ.

3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu

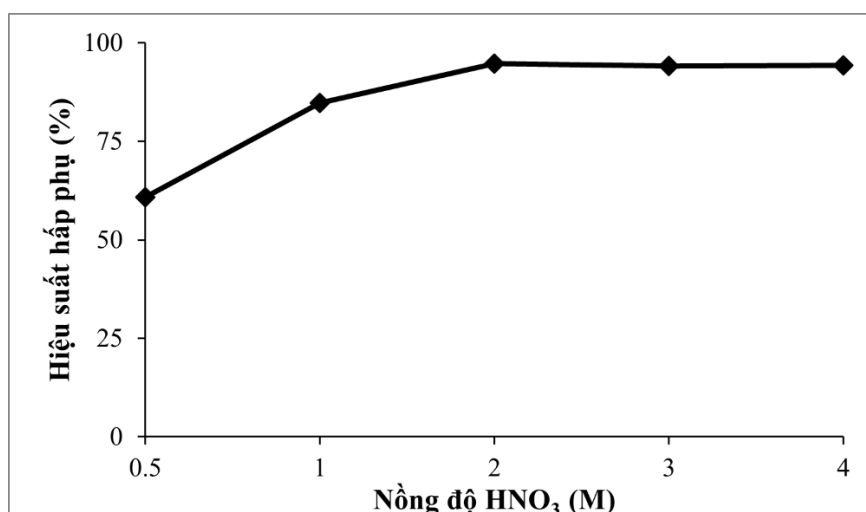
Khả năng hấp phụ của vật liệu phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của ion Pb^{2+} . Thí nghiệm khảo sát được tiến hành với các nồng độ ion Pb^{2+} khác nhau trong khoảng 1-40 mg/L. Hình 5 cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu đạt tối đa ở nồng độ ion Pb^{2+} 5 mg/L, khi nồng độ chỉ tăng lên, khả năng hấp phụ giảm dần. Điều này được giải thích là do dung lượng hấp phụ của vật liệu đã đạt mức cao nhất, không thể hấp phụ thêm ion Pb^{2+} nên hiệu suất hấp phụ giảm dần.



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ chì.

3.2.5. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch giải hấp phụ

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của dung dịch giải hấp phụ được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng cách sử dụng 5 mL dung dịch HNO_3 với các nồng độ khác nhau (0,5 M; 1,0 M; 2,0 M; 3,0 M; 4,0 M). Các dung dịch này lần lượt được cho vào vật liệu hấp phụ chì $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pb}^{2+}$ (sau khi đã loại dung dịch sau hấp phụ), đem siêu âm trong khoảng 10 phút để giải hấp phụ các ion Pb^{2+} ra khỏi vật liệu. Vật liệu được thu hồi bằng nam châm, dung dịch 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 khi sử dụng 5 mL dung dịch HNO_3 2,0 M.



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch 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, sử dụng 10 mL nồng độ ion Pb²⁺ 200 µg/L và 5 mL dung dịch giải hấp phụ HNO₃ 2,0 M. Kết quả được thể hiện ở bảng 1.

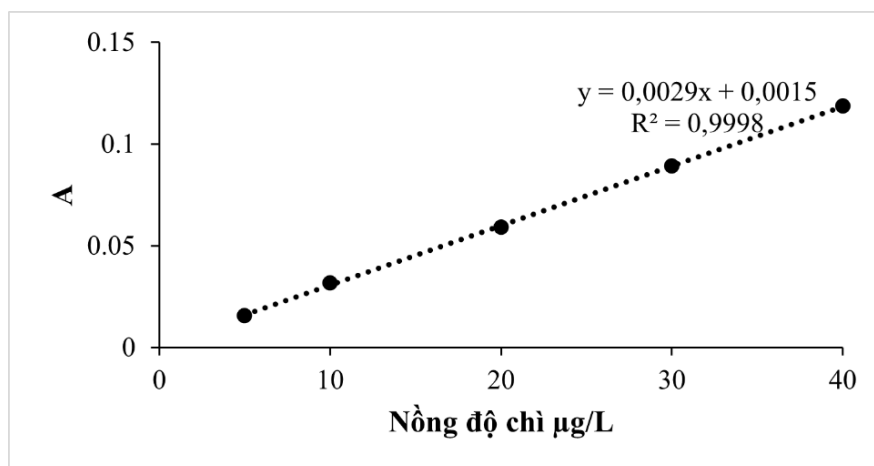
Bảng 1. Hiệu suất hấp phụ và giải hấp phụ

Stt	[Pb ²⁺] chuẩn, µg/L	[Pb ²⁺] còn lại, µg/L	[Pb ²⁺] giải hấp, µg/L	Hiệu suất hấp phụ, %	Hiệu suất giải hấp, %
1	200	Không phát hiện	189,5	≈100	94,75
2	200	Không phát hiện	190,4	≈100	95,2
3	200	Không phát hiện	189,8	≈100	94,9
Trung bình					94,95 ± 0,57

3.3. Ứng dụng vật liệu TiO₂/Fe₃O₄ 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 Pb²⁺ tuyến tính trong khoảng 5,0÷40,0 µg/L với hệ số r² = 0,9998 (Hình 7). Phương pháp xác định chì bằng phổ nguyên tử sử dụng vật liệu TiO₂/Fe₃O₄ để làm giàu ion Pb²⁺ có giới hạn phát hiện là 0,9 µg/L và giới hạn định lượng là 3,0 µg/L. Hiệu suất thu hồi của phương pháp đạt khoảng 92,1 %.



Hình 7. 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 Pb^{2+} trong các mẫu nước. Các mẫu nước được lấy tại khu vực TPHCM 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. Hiệu suất thu hồi trung bình của phương pháp khoảng $92,1 \pm 1,9\%$. Kết quả phân tích mẫu được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Xác định ion Pb^{2+} trong mẫu nước

Mẫu	Loại mẫu	Nồng độ Pb^{2+} ($\mu g/L$)			
		Phương pháp nghiên cứu	Tham khảo (MEWW:3120)		
Stt		EF*	KQ \pm SD	RSD%	KQ \pm SD
1	Nước sông	10	KPH**	-	KPH** (với LOD 10 $\mu g/L$)
2	Nước giếng	10	KPH**	-	
3	Nước thải	10	31,55 \pm 0,38	1,20	

*EF: hệ số làm giàu

**KPH: Không phát hiện

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

Phương pháp nghiên cứu sử dụng vật liệu Fe_3O_4/TiO_2 nanocomposit được so sánh với một số công bố khác để chiết làm giàu và xác định chì được thể hiện ở bảng 3. Kết quả ở bảng 3 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 nước.

Bảng 3. So sánh phương pháp nghiên cứu với một số công bố khác

Vật liệu/ Phương pháp	RSD, %	MDL, ($\mu g /L$)	Tham khảo
Amberlite XAD-8/AAS	3,1	0,86	[28]
$Fe_3O_4@Mu/AAS$	6,9	1,00	[29]
MWCNTc/AAS	7,7	2,60	[30]
$Fe_3O_4@SiO_2-GO/AAS$	11,0	37,0	[31]
PS-DVB/AAS	2,1	25,0	[32]
$Fe_3O_4/TiO_2/AAS$	1,9	0,90	Nghiên cứu này

4. KẾT LUẬN

Vật liệu TiO₂/Fe₃O₄ 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 8; 150 mg vật liệu; thời gian chiết 60 phút và HNO₃ 2,0 M. 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. A. Latif Wani and J. A. Usmani, Lead toxicity: a review, *Interd. Toxic.*, vol. 8, p. 55, 2015.
- [2] M. A. Assi, M. N. Hezme, A. W. Haron, and M. A. Rajion, The detrimental effects of lead on human and animal health, *Veter. world*, vol. 9, pp. 660-671, 2016.
- [3] D. J. O. Gidlow, Lead toxicity, *Occup. Med.*, 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, *The Inter. Soc. Opti. Engi.*, vol. 9141, p. 91410N, 2014.
- [5] H. Khan, M. Jamaluddin Ahmed, and M. J. S. Iqbal Bhangar, A simple spectrophotometric method for the determination of trace level lead in biological samples in the presence of aqueous micellar solutions, *J. Spectro.*, vol. 20, pp. 285-297, 2006.
- [6] D. J. R. J. Yacoob, Sensitive and Selective Spectrophotometric Assay of Lead in Aqueous Solution, *Raf. J. Sci.*, 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, *Anal. & Pharma. Res.*, vol. 8, pp. 144-147, 2019.
- [8] S. S. Najim, Determination of lead in river water by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.*, vol. 12, pp.55-62, 2013.
- [9] M. P. Rada-Mendoza, M. M. Villamiel-Guerra, O. L. Hoyos-Saavedra, and L. F. J. D. Alvira, Quantification of lead using atomic absorption spectrometry in thermoformed and biodegradable flexible films made from cassava (*Manihot esculenta crantz*), *Dyna. Rev. Facul.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, *Micro. J.*, 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. Martinez, Determination of lead in tap water by ICP-AES with flow-injection on-line adsorption preconcentration using a knotted reactor and ultrasonic nebulization, *J. Anal. A. Spectro.*, vol. 14, pp. 1239-1243, 1999.
- [13] R. G. Wuilloud, H. Acevedo, F. Vazquez, and L. D. J. A. I. 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, *Anal. Lett.*, 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. J. 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, *Arab. J. Chem.*, 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 Chem.*, vol. 303, p. 125374, 2020.
- [17] T. K. Biswas, Ion-imprinted polymer for selective separation of Cobalt, Cadmium and Lead ions from aqueous media, *Sep. Sci. Tech.*, vol. 56, pp. 671-680, 2021.
- [18] 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 Chem.*, vol. 237, pp. 1112-1117, 2017.
- [19] C. E. Dogan and G. J. A. I. Akcin, Solid phase extraction and determination of lead in water samples using silica gel homogeneously modified by thiosalicylic acid, *Anal. Letters.*, vol. 40, pp. 2524-2543, 2007.
- [20] X. Q. Chen, H. X. Zhang, and W. H. J. M. C. Shen, Preparation and characterization of the magnetic Fe₃O₄@ TiO₂ nanocomposite with the in-situ synthesis coating method, *Mate. Chem. Phys.*, vol. 216, pp. 496-501, 2018.
- [21] G. C. Silva, F. S. Almeida, A. M. Ferreira, and V. S. T. J. M. R. Ciminelli, Preparation and application of a magnetic composite (Mn₃O₄/Fe₃O₄) for removal of As (III) from aqueous solutions, *J. Mat. Res.*, vol. 15, pp. 403-408, 2012.

- [22] E.W. Rice, Standard methods for the examination of water and wastewater, *Water Environment Federation*, 2012.
- [23] A. S. Poursani, A. Nilchi, A. Hassani, S. M. Shariat, and J. Nouri, The Synthesis of Nano TiO₂ and Its Use for Removal of Lead Ions from Aqueous Solution, *J. Wat. Res. Protec.*, vol. 8, pp. 438-448, 2016.
- [24] H. Niu, Q. Wang, H. Liang, M. Chen, and C. Chen, Visible-Light Active and Magnetically Recyclable Nanocomposites for the Degradation of Organic Dye, *Materials*, vol. 7, pp. 4034-4040, 2014.
- [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. Le Coustumer, and S. J. S. T. E. Stoll, Effect of electrolyte valency, alginate concentration and pH on engineered TiO₂ nanoparticle stability in aqueous solution, *Sci. Total. Env.*, vol. 535, pp. 28-34, 2015.
- [27] J. Zhang, S. Lin, M. Han, Q. Su, and Z. J. W. Hui, Adsorption properties of magnetic magnetite nanoparticle for coexistent Cr (VI) and Cu (II) in mixed solution, *Water*, vol. 12, p. 446, 2020.
- [28] D. Ozdes, C. Duran, H. Bayrak, H. Serencam, and H.B. Senturt, Solid phase extraction of Cd(II) and Pb(II) ions by a new Carbothioamide derivative, *J. Chil. Chem. Soc.*, vol.58, pp. 2204-2208, 2013.
- [29] A. A. Asgharinezhad, M. Rezvani, H. Ebrahimzadeh, and M. Lonia, Solid phase extraction of Pb(II) and Cd(II) ions based on murexide functionalized magnetic nanoparticles with the aid of experimental design methodology, *Anal. Methods*, vol. 7, pp. 10350-10358, 2015.
- [30] A.F. Barbosa, M.G. Segatelli, A.C. Pereira, and C.R Tarley, Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, vol. 71, pp.1512-1519, 2007.
- [31] G. Baykal, D. Kazan, K. Seval, D. T. Bulut, and S. G. Elci, Determination of lead and cadmium in water samples by magnetic solid-phase extraction with iron oxide@silicon oxide-graphene oxide (Fe₃O₄@SiO₂-GO) hybrid magnetic nanoparticles and microinjection sampling flame atomic absorption spectrometry, *Ins. Sci. & Tech.*, vol. 50, pp. 288-305, 2022.
- [32] S. Dutta and A. K. Das, Determination of lead in environmental samples after solid phase extraction by 2-aminothiazole group incorporated PS-DVB, *J. Sci. & Ind. Res.*, Vol. 66, pp. 1025-1028, 2007.

SYNTHESIS OF TiO₂/Fe₃O₄ NANOCOMPOSITE FOR EXTRACTION, ENRICHMENT AND ANALYSIS OF LEAD IN WATER SAMPLE

THANH THUY TRAN*, HUU TAI VU, VAN TRONG NGUYEN, HOAI AN LE

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

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

Abstract. Lead content in water sample was enriched by TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposite and then determined by atomic absorption spectroscopy. The properties of TiO₂/Fe₃O₄ 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 that with using 150 mg of adsorbent in 60 minutes at pH 8 and the concentration of 2M HNO₃ eluent, the adsorption efficiency reached 100% and the desorption efficiency reached 94.5% with the initial concentration of Pb²⁺ ion of 200 µg/L. Lead ions were determined by atomic absorption spectroscopy GF-AAS under optimal conditions in a calibration curve of 5.0÷40.0 µg/L ($r^2 = 0.9998$) of Pb²⁺ solution with method detection limit and method quantification limit of 0.9 µg/L and 3.0 µg/L; the recovery efficiency of the method is about 92.1%. The method was used for the determination of lead ions in water samples in Ho Chi Minh area.

Keywords. TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposite, solid phase extraction, lead, GF-AAS

Ngày gửi bài: 07/07/2022

Ngày chấp nhận đăng: 24/10/2022