

# Điều chế vật liệu cát phủ vàng ứng dụng trong phân tích thủy ngân

- Triệu Quốc An
- Lê Thị Huỳnh Mai
- Nguyễn Thành Nho
- Nguyễn Văn Đông

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 12 tháng 08 năm 2015)

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, cát phủ vàng được điều chế làm vật liệu tích góp cho phân tích siêu vết Hg. Cát được xử lý bề mặt bằng hỗn hợp  $H_2O_2/H_2SO_4$  sau đó được amine hóa bằng aminopropyltriethylsilane. Bề mặt vật liệu này được phủ vàng qua 2 giai đoạn (i) tạo mầm Au trong dung dịch nano vàng và (ii) phủ vàng trong dung dịch  $Au(III) + NH_2OH.HCl$ . Vật liệu cát phủ vàng cho phép lưu giữ 21  $\mu g$  Hg/1 g vật liệu. Các yếu tố ảnh hưởng đến

hiệu năng bắt giữ vàng của vật liệu như  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , và nhiệt độ đã được nghiên cứu. Khả năng ứng dụng của bẫy cát phủ vàng trong phân tích thủy ngân đã được thẩm định bằng mẫu chuẩn mô cá được chứng nhận DORM-4 sử dụng phương pháp CV-AAS và áp dụng để phân tích một số mẫu bùn lắng bằng phương pháp đốt/nhiệt phân kết hợp với đầu dò quang phổ hấp thụ nguyên tử.

**Từ khóa:** Gold coated sand, Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry, Gold Amalgamation.

## MỞ ĐẦU

Quá trình quan trắc thủy ngân trong môi trường được đặc biệt lưu tâm vì độc tính của thủy ngân và khả năng tích lũy sinh học trong chuỗi thức ăn với hệ số tích trong thủy quyển từ nước đến những sinh vật ăn thịt lên đến  $10^6$ . Cá là một trong những thực phẩm chính của con người nhưng cũng chứa nhiều thủy ngân với hàm lượng vào khoảng ppm và trên 95 % tồn tại dưới dạng MeHg - hợp chất thủy ngân có độc tính cao nhất trong các nguyên dạng thủy ngân. Tuy nhiên, hàm lượng thủy ngân trong các mẫu môi trường (nước, đất, bùn lắng, trầm tích, không khí) thường rất thấp, vào khoảng ppt-ppb. Vì thế, hiện nay các kỹ thuật làm giàu mẫu, phân tách nền mẫu kết hợp

với các đầu dò quang phổ như AAS, AFS, và ICP-MS là những lựa chọn ưu tiên cho việc phân tích thủy ngân.

Đối với mẫu nước, đất, bùn lắng, trầm tích và không khí, quy trình xác định tổng thủy ngân trong các đối tượng mẫu này đòi hỏi các bước sau: chuyển tất cả các hợp chất của thủy ngân thành  $Hg^{2+}$  và phá hủy nền mẫu nhờ tính oxy hóa mạnh của hỗn hợp các acid hoặc các chất có tính oxy hóa, sau đó sử dụng kỹ thuật hóa hơi lạnh (CV-Cold Vapour) trong đó  $Hg^{2+}$  được chuyển thành  $Hg^0$  nhờ các chất khử như  $SnCl_2$  hoặc  $NaBH_4$ , hơi  $Hg^0$  được tích góp trong các “bẫy” chứa các kim

loại quý như vàng hoặc bạc và cuối cùng bẫy này được gia nhiệt để giải hấp hơi Hg<sup>0</sup> đến đầu dò.

Đối với mẫu khí, quá trình cô lập và làm giàu thủy ngân được tiến hành thông qua các phương pháp như: (i) sử dụng các dung dịch hấp thu chứa các chất có tính oxy hóa và khả năng tạo phức như: KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [1], KI/I<sub>2</sub> [5], hoặc ICl [8]... nhưng nhược điểm chính của kỹ thuật này là dung dịch hấp thu chứa nhiều hóa chất khác nhau và từ đó gây nhiễm bẩn mẫu; (ii) sử dụng các chất hấp phụ rắn như: Carbonsieve B [11], Hopcalite [9], MnO<sub>2</sub> [6], màng lọc cellulose được tẩm KI/I<sub>2</sub>, CuI, Se hoặc CdS [2] và than hoạt tính [10], nhưng kỹ thuật này cũng gặp một số hạn chế như: dung lượng giảm vì quá trình hấp phụ không chọn lọc các tạp chất trong nền mẫu khí và sự giải hấp nhiệt thủy ngân ra khỏi chất hấp phụ diễn ra không hoàn toàn; (iii) sử dụng các “bẫy” chứa vàng, bạch kim hoặc bạc dưới dạng lưới, bông, hạt hoặc sợi để bắt giữ thủy ngân theo cơ chế tạo hỗn hống.

“Bẫy” vàng đã và đang được sử dụng rộng rãi trong phân tích thủy ngân. Tuy nhiên, xuất phát từ nhu cầu tìm vật liệu thay thế có hiệu năng bắt giữ thủy ngân cao hơn nhưng giảm thiểu lượng vàng nguyên chất sử dụng, giá thành điều chế và đơn giản hóa quy trình, mục tiêu của nghiên cứu này hướng tới việc điều chế vật liệu cát phủ vàng dựa trên quá trình khử hóa học Au(III) thành Au<sup>0</sup>, các hạt vàng sau đó được gắn trên bề mặt cát đã được biến tính. Nghiên cứu tập trung vào quy trình xử lý, biến tính bề mặt, đánh giá hiệu năng của bẫy cát phủ vàng được điều chế và ứng dụng để phân tích thủy ngân trong mẫu đất bằng phương pháp nhiệt phân.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### Hóa chất và thuốc thử

Tất cả dung dịch được chuẩn bị trong nước không ion (18 MΩ.cm). Dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1000

mg L<sup>-1</sup> (Merck), NH<sub>2</sub>OH.HCl (Trung Quốc), trisodium citrate (Trung Quốc), SnCl<sub>2</sub> (Trung Quốc), NaOH (Merck), HCl 37 % (Merck), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % (Merck), HNO<sub>3</sub> 65 % (Merck), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (Merck), methanol (Merck), isobutanol (Sigma Aldrich), (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES, 99 %, Sigma Aldrich), cát biển được lấy từ thành phố Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa có kích thước từ 300 ÷ 500 μm (sau khi rây).

### Thiết bị

Máy AAS ngọn lửa (Shimadzu 6300), đèn HCl Hg, Au. Hệ thống hóa hơi lạnh, tạo hỗn hống kết hợp với máy AAS (CV-Amalgamation-AAS) tự thiết kế tại phòng thí nghiệm với các thông số vận hành như sau: cường độ đèn: 6 mA, bước sóng đo: 253,7 nm, bề rộng khe đo: 0,7 nm, thời gian lấy tín hiệu: 25 giây, tốc độ khí Argon: 200 mL phút<sup>-1</sup>, thời gian sục mẫu: 4 phút, thời gian gia nhiệt bẫy cát phủ vàng: 25 giây, bẫy được gia nhiệt đến 250 °C để giải hấp Hg<sup>0</sup> đến cell đo; ống thạch anh (đường kính trong: 3 mm, chiều dài: 125 mm), tủ sấy (Memmert), lò nung (Nabertherm), máy pH (Schott), ống ly tâm PE 50 mL (Isolab); các dụng cụ thủy tinh như: vial 40 mL, pipette, beaker, ống đong, micropipette...

### Xử lý và biến tính bề mặt cát

Quá trình xử lý và biến tính bề mặt cát được tiến hành qua 3 bước: (i) làm sạch bề mặt cát; (ii) silanol hóa bề mặt cát bằng dung dịch piranha (hỗn hợp H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đậm đặc và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % 7:3,v:v); biến tính bề mặt cát bằng tác nhân silane hóa APTES để gắn các nhóm chức -NH<sub>2</sub>. Quy trình cụ thể như sau: cát được đánh siêu âm 30 phút lần lượt với các dung dịch acetone, MeOH, MeOH:HCl (1:1, v:v), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đậm đặc, sau đó rửa sạch bằng nước cất và isobutanol rồi sấy khô. Cát tiếp tục được ngâm 1 giờ trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7:3, v:v) ở 70 °C. Cuối cùng, cát được ngâm trong dung dịch APTES 10 % (trong MeOH) trong 16 giờ. Cát

sau đó được rửa sạch bằng nước cất và được sử dụng trong các quá trình tiếp theo.

### Điều chế dung dịch vàng nano

Lấy 10 mL dung dịch  $\text{HAuCl}_4$  1000  $\text{mg L}^{-1}$  vào bình Teflon. Tiếp tục thêm 100 mL nước cất 2 lần, 1 mL dung dịch trisodium citrate 1 %. Sau 1 phút, thêm 1 mL  $\text{NaBH}_4$  0,11 % trong trisodium citrate 1 %, lắc đều và để yên. Bảo quản ở 4 °C.

### Quá trình phủ vàng lên bề mặt cát

Quy trình 1 (QT1): Thêm ~ 5g cát vào 20 mL dung dịch  $\text{HAuCl}_4$  1000  $\text{mg L}^{-1}$ , chỉnh pH đến khoảng  $7,5 \div 8$ , thêm thật nhanh 5 mL  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0,22 M, lắc mạnh trong 25 phút. Rửa sạch với nước cất, nung ở 260 °C trong 4 giờ [7].

Quy trình 2 (QT2): Cát đã được xử lý và biến tính bề mặt được ngâm trong dung dịch vàng nano để các hạt nano vàng tự hấp phụ lên bề mặt cát. Sau 6 giờ, quá trình khử hóa học Au(III) để tạo lớp vàng dày hơn trên bề mặt cát được tiến hành bằng cách thêm ~ 5g cát đã được phủ nano vàng vào 20 mL dung dịch  $\text{HAuCl}_4$  1000  $\text{mg L}^{-1}$ , chỉnh pH đến

khoảng  $7,5 \div 8$ , thêm thật nhanh 5 mL  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0,22 M, lắc mạnh trong 25 phút.

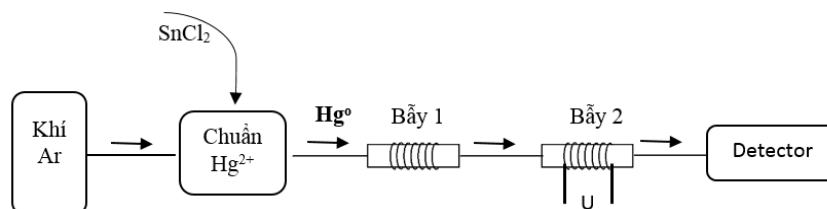
Rửa sạch với nước cất, nung ở 260 °C trong 4h.

### Xác định hàm lượng vàng phủ trên cát

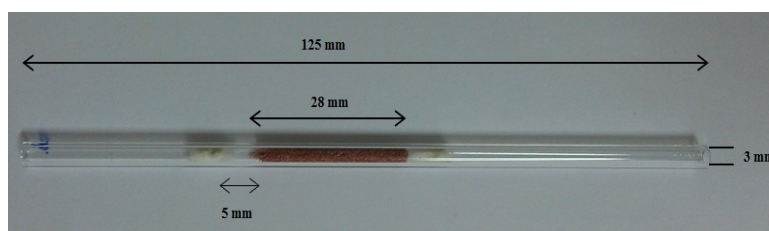
Cân 0,2 g mẫu cát phủ vàng, thêm 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  đậm đặc, 1,5 mL HCl đậm đặc cho vào ống thủy tinh có nắp dung tích 10 mL, nung mẫu trong 3 giờ ở 150 °C. Chuyển toàn bộ phần dung dịch vào bình định mức, thêm nước cất hai lần đến 25 mL. Hàm lượng Au được xác định bằng phương pháp F-AAS làm cơ sở để xác định lượng vàng phủ được trên bề mặt cát.

### Đánh giá hiệu năng của bể cát phủ vàng

Tiến hành khảo sát dung lượng vật liệu cát phủ vàng dựa trên việc lắp ghép hệ thống như Hình 1. Bể thứ nhất có chức năng bắt giữ lượng thủy ngân thổi qua hệ mỗi lần (không gia nhiệt trong quá trình khảo sát dung lượng). Bể thứ hai có chức năng xác định sự thất thoát và thời điểm mà vật liệu trong bể thứ nhất không còn khả năng bắt giữ hơi  $\text{Hg}^0$



Hình 1. Sơ đồ hệ thống kiểm tra dung lượng bể cát phủ vàng



Hình 2. Ống thạch anh nhồi cát phủ vàng

Sau khi lắp đặt hệ thống như trên, từng lượng thủy ngân (100 ng) được lôi cuốn qua hệ, gia nhiệt giải hấp bẫy thứ hai. Nếu tín hiệu Hg không xuất hiện, tiếp tục lôi cuốn một lượng Hg<sup>0</sup> khác đến bẫy 1 cho đến khi gia nhiệt bẫy 2 mà thấy tín hiệu Hg xuất hiện thì dừng quá trình khảo sát dung lượng. Định lượng lượng thủy ngân thoát ra ở bẫy thứ hai sau đó tính toán ngược lại dung lượng bẫy thứ nhất và quy về dung lượng thủy ngân hấp phụ trên 1 g cát phủ vàng.

#### Ảnh hưởng của acid đến hiệu năng bẫy vàng

Khử 10 ng Hg<sup>2+</sup> trong 25 mL acid tại các nồng độ khác nhau (1 M, 2 M, 3 M) và lôi cuốn hơi Hg đến ống thạch anh chứa cát phủ vàng trong 4 phút, thổi khô bẫy cát phủ vàng trong 1 phút sau đó gia nhiệt giải hấp ghi nhận tín hiệu. Tại mỗi nồng độ tiến hành lặp lại thí nghiệm 3 lần để khảo sát ảnh hưởng.

#### Khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn

Khoảng tuyến tính của đường chuẩn trong phương pháp hóa hơi lạnh (CV-Amalgamation-AAS) được tiến hành bằng cách thêm từng lượng tăng dần dung dịch Hg<sup>2+</sup> 50 mg L<sup>-1</sup> trong mỗi lần đo vào trong bình phản ứng, thêm 1 mL dung dịch SnCl<sub>2</sub> 10 % và lôi cuốn hơi Hg<sup>0</sup> đến bẫy cát phủ vàng. Sau 5 phút, gia nhiệt bẫy cát phủ vàng để giải hấp hơi Hg<sup>0</sup> đến cell đo và ghi nhận tín hiệu trên thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Ảnh hưởng của pH đến quá trình phủ vàng

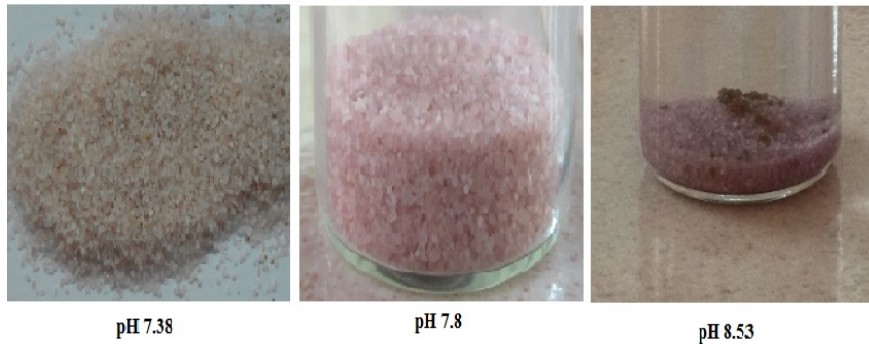
Trong quá trình phủ vàng lên bề mặt cát, yếu tố

pH ảnh hưởng không nhỏ đến quá trình khử Au(III) về Au(0). Khi pH <7 thì dạng tồn tại [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> bền và NaBH<sub>4</sub> phân hủy sinh hydrogen nên vừa tốn một lượng lớn chất khử mà nano vàng tạo ra xốp, không ổn định. Trong khi pH >8, dung dịch nano vàng không bền, quá trình hình thành và kết hợp các hạt nano vàng với nhau tạo thành mảng diễn ra rất nhanh nên các hạt nano vàng không thể phủ lên bề mặt cát [7].

Trong thí nghiệm này, pH của dung dịch [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> được thay đổi từ 6,5 ÷ 10 bằng cách lấy 20 mL dung dịch HAuCl<sub>4</sub> 1000 mg L<sup>-1</sup> vào ống thủy tinh 40 mL chứa 2,5 g cát sau khi xử lý bề mặt, dùng dung dịch NaOH 7 M và NaOH 1 % chỉnh lại pH dung dịch đến các giá trị cần khảo sát. Quy trình phủ vàng lên bề mặt cát được tiến hành theo quy trình 1 để đánh giá ảnh hưởng của pH trong quá trình phủ vàng lên bề mặt cát. Kết quả trong Bảng 1 cho thấy dung lượng hấp phụ thủy ngân tỉ lệ thuận hàm lượng vàng trên bề mặt cát. Khoảng pH thích hợp cho quá trình phủ vàng lên bề mặt cát là từ 7,8 ÷ 8.

**Bảng 1.** Lượng thủy ngân hấp phụ và lượng vàng phủ trên bề mặt cát (tính trên 1 g cát)

pH	Dung lượng hấp phụ (ng Hg)	Lượng Au phủ trên bề mặt (µg)
6,27	600	1194
7,31	618	1102
<b>7,77</b>	<b>1337</b>	<b>1722</b>
<b>8,06</b>	<b>1367</b>	<b>1730</b>
<b>8,28</b>	<b>1253</b>	<b>1752</b>
10,28	1004	1096

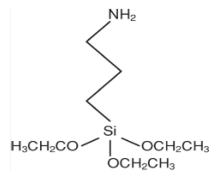


**Hình 3.** Mẫu cát phủ vàng tại pH 7,38; 7,8 và 8,53

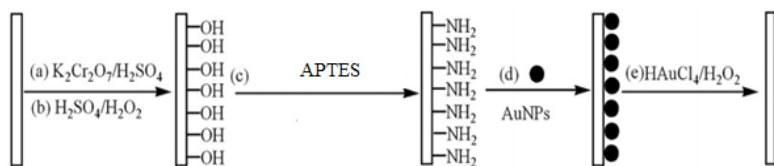
**Vai trò của quá trình biến tính bề mặt, tấm nano**

Vấn đề đặt ra sau khi khảo sát ảnh hưởng của pH lên quá trình điều chế là làm sao có thể phủ vàng đều hơn, nhiều hơn lên bề mặt cát, khắc phục hiện tượng vàng kết tụ với nhau sau khi khử. Dựa trên các tài liệu nghiên cứu phủ vàng lên bề mặt thủy tinh [4] trong đó sử dụng chất biến tính bề mặt (APTMS), chúng tôi khảo sát quá trình biến tính bề mặt cát với APTES (Hình 4) với vai trò

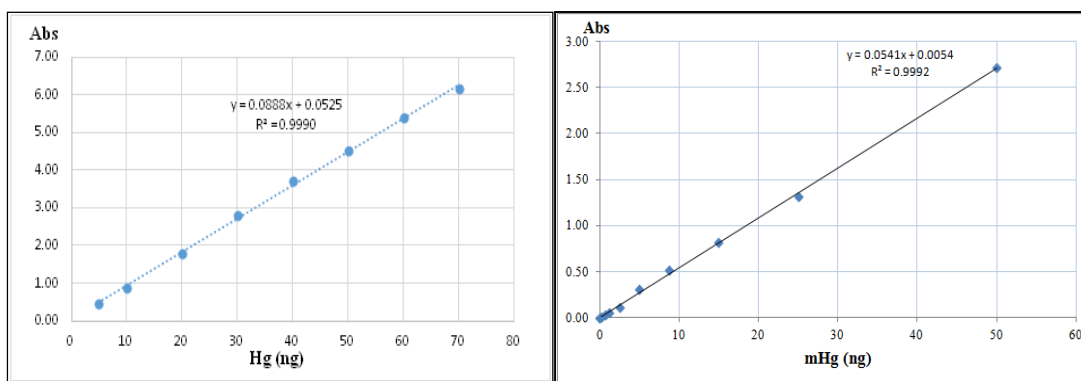
tương tự như APTMS. Thực hiện quá trình phủ vàng lên bề mặt cát theo quy trình 2 (mô phỏng ở Hình 5), và tiến hành kiểm tra dung lượng của mẫu cũng như xác định lượng vàng phủ trên bề mặt cát. Kết quả cho thấy khả năng bắt giữ  $Hg^0$  cải thiện đáng kể, trong đó dung lượng hấp phụ tăng khoảng 15 lần (21080 ng Hg/g cát (QT2) so với 1367 ng Hg/g cát (QT1)), và lượng vàng phủ vàng trên bề mặt cát tăng khoảng 3 lần (4485  $\mu g$  Au/g cát (QT2) so với 1730  $\mu g$  Au/g cát (QT1)).



**Hình 4.** Công thức APTES (3 – aminopropyl triethoxysilane)



**Hình 5.** Quy trình phủ vàng lên cát [4]

**Khoảng tuyến tính của đường chuẩn trên bẫy cát phủ vàng**

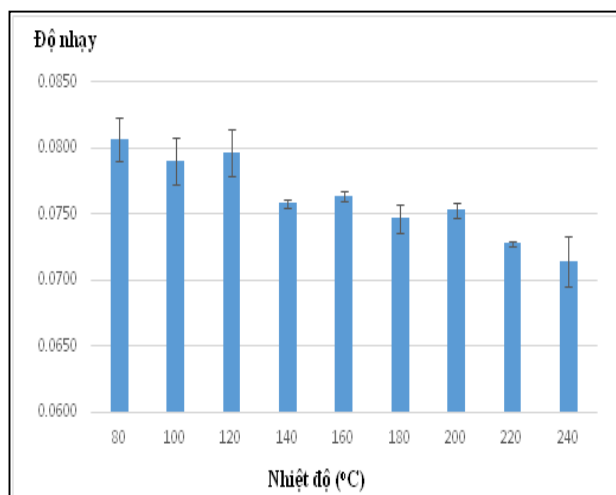
**Hình 6.** Đường chuẩn được xây dựng trên mẫu cát phủ vàng (A) và vàng nguyên chất (B)

Khoảng tuyến tính của đường chuẩn (Hình 6) khá rộng đến 70 ng, hệ số góc đường chuẩn lên đến 0,088 (A) cao hơn hẳn so với bẫy vàng nguyên chất trước đây khi khoảng tuyến tính chỉ đến 50 ng và có hệ số góc là khoảng 0,054 (B). Giới hạn phát hiện của phương pháp CV-Amalgamation-AAS dựa trên bẫy cát phủ vàng (1,8 ng Hg) cũng thấp hơn so với bẫy vàng nguyên chất (3,0 ng Hg).

#### **Ảnh hưởng của nhiệt độ trong quá trình tích góp thủy ngân**

Quá trình bắt giữ thủy ngân trên bẫy cát phủ vàng thường tiến hành ở nhiệt độ thường. Tuy nhiên, nếu ứng dụng phân tích thủy ngân trong mẫu khí, hoặc trong phương pháp đốt/nhiệt phân để phân tích thủy ngân thì nền mẫu khí hoặc các sản phẩm cháy có thể chứa các hợp chất hữu cơ, các khí SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, halogen và ảnh hưởng đến hiệu năng bắt giữ của vật liệu [3]. Do đó, gia nhiệt bẫy cát phủ vàng trong quá trình bắt giữ thủy ngân là

một giải pháp để hạn chế ảnh hưởng của các hợp chất trên. Theo một số nghiên cứu phân tích các dạng thủy ngân trong khí thiên nhiên, việc ổn nhiệt bẫy vàng ở 80 °C hoặc 200 °C rất cần thiết khi trong nền mẫu chứa các hydrocarbon. Để xác định được khoảng nhiệt độ mà hơi Hg vẫn bắt giữ được trên bẫy vàng mà không bị thất thoát, chúng tôi tiến hành khảo sát từ 80 ÷ 240 °C. Quy trình tiến hành tương tự như thí nghiệm khảo sát dung lượng nhưng hệ thống có thêm lò điều nhiệt để gia nhiệt đến các giá trị nhiệt độ khảo sát và giữ cố định nhiệt độ bẫy này trong suốt thời gian thực hiện. Hệ thống bao gồm hai bẫy cát phủ vàng liên tiếp tương tự như hệ kiểm tra dung lượng nhưng bẫy thứ nhất đặt trong lò điều nhiệt, bẫy thứ hai để kiểm tra sự thất thoát thủy ngân. Tại mỗi nhiệt độ tiến hành làm lặp hai lần.



**Hình 7.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ thủy ngân của cát phủ vàng

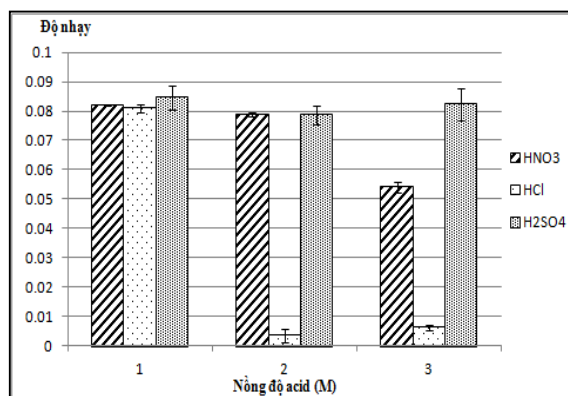
Kết quả (Hình 7) cho thấy khi tăng nhiệt độ đến 140 °C thì độ nhạy của bẫy cát phủ vàng bắt đầu giảm dần. Thực tế, do độ nhạy của đầu dò AAS không đủ cao nên đến nhiệt độ 220 °C, tín hiệu ở bẫy thứ 2 (bẫy kiểm tra sự thất thoát Hg từ bẫy 1, Hình 1) mới xuất hiện.

Ảnh hưởng của acid trong quá trình tích góp thủy ngân

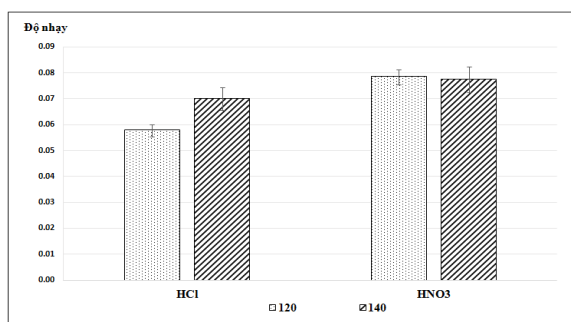
Trong quá trình xử lý mẫu để xác định thủy ngân trong các tiêu chuẩn hiện nay, phân tích viên có thể sử dụng các loại acid khác nhau để phá hủy mẫu như HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hoặc HClO<sub>4</sub>. Những acid này còn sót lại sau quá trình

xử lý và đều là những acid dễ bay hơi, từ đó ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Hg của bẫy hoặc thông qua việc cạnh tranh với Hg trong quá trình hấp phụ lên bề mặt vật liệu hoặc giảm hoạt tính của bẫy khi chính những acid này hấp phụ lên bề mặt vật liệu.

Kết quả (Hình 8) cho thấy mức độ ảnh hưởng đến khả năng bắt giữ thủy ngân của 3 loại acid là khác nhau, trong đó các acid HNO<sub>3</sub> và HCl bắt đầu gây giảm hoạt tính của bẫy cát phủ vàng khi nồng độ  $\geq 2M$ . Biện pháp khắc phục là ổn nhiệt bẫy cát phủ vàng trong quá trình bắt giữ tại 120 ÷ 140 °C để hạn chế sự cạnh tranh hấp phụ với Hg<sup>0</sup> trên bề mặt vật liệu (Hình 9).



**Hình 8.** Ảnh hưởng của nồng độ acid trong nền mẫu đến hoạt tính của bẫy cát phủ vàng



**Hình 9.** Vai trò của nhiệt độ trong quá trình loại bỏ ảnh hưởng của HCl và HNO3

### Ứng dụng bẫy cát phủ vàng trong phân tích thủy ngân

Vật liệu cát phủ vàng được thẩm định khi sử dụng trong phương pháp CV-Amalgamation-AAS để xác định tổng thủy ngân trong nền mẫu chuẩn được chứng nhận DORM-4, đây là một loại mẫu cá với nồng độ Hg  $410 \pm 55$  ppb (355-465 ppb). Mẫu được xử lý bằng lần lượt bằng  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  và hỗn hợp nước cường thủy và sau đó được xác định bằng phương pháp CV-Amalgamation - AAS với kết quả lần lượt là  $457 \pm 11$  ppb và  $454 \pm 7$  ppb, những kết quả này đều nằm trong khoảng cho phép của giá trị chứng nhận.

### KẾT LUẬN

Trong đề tài này, chúng tôi đã nghiên cứu thành công quy trình phủ vàng lên bề mặt cát sau khi tiến hành xử lý biến tính bề mặt cát. Quy trình dựa trên các phản ứng hóa học thông thường, các bước tổng hợp vật liệu đơn giản và không cần đến các thiết bị phức tạp. Qua quá trình khảo sát dung lượng, và các yếu tố ảnh hưởng, chúng tôi cũng nhận thấy chất lượng vật liệu cát phủ vàng này cao hơn nhiều so với vàng nguyên chất. Trong thời gian tới, các nghiên cứu trên quy trình phủ cát lên vật liệu khác như bông thủy tinh, than hoạt tính sẽ được triển khai để ứng trong công tác lấy mẫu, quan trắc, xử lý thủy ngân trong môi trường, đặc biệt tại các nhà máy nhiệt điện.



# Preparation of gold-coated sand for ultra-trace mercury analysis

- Trieu Quoc An
- Le Thi Huynh Mai
- Nguyen Thanh Nho
- Nguyen Van Dong

University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

*In this study, the gold-coated sand was prepared to make gold-trap for mercury analysis at ultra-trace levels. The preparation process was conducted with the etching of sand surface to form silanol groups using a mixture of  $H_2O_2/H_2SO_4$  followed by the replacement of the silanol groups by amino groups with aminopropyltriethylsilane. The amino-modified surface is embedded with Au atoms by soaking the amino modified sand in nano gold solution then the Au film is*

*thickened with a mixture of  $Au(III)+NH_2OH.HCl$ . The gold-coated sand can capture up to  $21 \mu g$  Hg per 1 g of sorbent. The interferences for the efficiency of mercury sorption such as  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  and temperature were investigated. The gold-coated sand was successfully applied for mercury analysis in certified reference materials (DORM-4) by CV-AAS and combustion/thermal decomposition methods.*

**Key words:** Gold coated sand, Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry, Gold Amalgamation.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C.M. Baldeck, G.W. Kalb, H.L. Crist, Determination of elemental mercury in an emission source having a high sulfur dioxide concentration by amalgamation with gold and ultraviolet spectrophotometry, *Analytical Chemistry*, 46, 1500-1505 (1974).
- [2]. A.A. Christie, A.J. Dunsdon, B.S. Marshall, Field methods for determining certain organomercurial vapours in air, *Analyst*, 92, 185-191 (1967).
- [3]. W. Frech, D.C. Baxter, B. Bakke, J. Snell, Y. Thomassen, Determination and speciation of mercury in natural gases and gas condensates, *Analytical Communications*, 33, 7H (1996).
- [4]. J. Hu, W. Li, J. Chen, X. Zhang, X. Zhao, Novel plating solution for electroless deposition of gold film onto glass surface, *Surface and Coatings Technology*, 202, 2922-2926 (2008).
- [5]. M.B. Jacobs, R. Jacobs, Photometric Determination of mercury vapor in air of mines and plants, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 26, 261-265 (1965).
- [6]. J.H. Janssen, V.D. Enk, J.E.R. Bult, D. Groot, D. C. Determination of total mercury in air by atomic absorption spectrometry after collection on manganese dioxide, *Analytica Chimica Acta*, 92, 71-77 (1977).

- [7]. K. Leopold, F.M. Worsfold, Gold-Coated silica as a preconcentration phase for the determination of total dissolved mercury in, *Analytical Chemistry*, 81, 3421-3428 (2009).
- [8]. A.L. Linch, R.F. Stalzer, D.T. Lefferts, methyl and ethyl mercury compounds—recovery from air and analysis, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 29, 79-86 (1968).
- [9]. A.O. Rathje, D.H. Marcero, D. Dattilo, Personal monitoring technique for mercury vapor in air and determination by flameless atomic absorption, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 35, 571-5 (1974).
- [10]. F.P. Scaringelli, J.C. Puzak, B.I. Bennett, R. L. Denny, Determination of total mercury in air by charcoal adsorption and ultraviolet spectrophotometry, *Analytical Chemistry*, 46, 278-283 (1974).
- [11]. P.E. Trujillo, E.E. Campbell, Development of a multistage air sampler for mercury, *Analytical Chemistry*, 47, 1629-1634 (1975).