

Nghiên cứu quy trình chiết đồng thời As, Cd, Cr và Pb trong nước nhiễm mặn và phân tích bằng phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa (GF-AAS)

• Hoàng Thị Quỳnh Diệu

Trung tâm Y tế Dự phòng Tỉnh Tiền Giang

• Nguyễn Thành Nho

• Nguyễn Văn Đông

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 14 tháng 07 năm 2014, nhận đăng ngày 16 tháng 01 năm 2015)

TÓM TẮT

Trong bài báo này chúng tôi trình bày phương pháp chiết đồng thời các ion kim loại nặng As, Cd, Cr và Pb trong mẫu nước nhiễm mặn bằng kỹ thuật chiết pha rắn kết hợp với việc phân tích bằng phổ hấp thụ nguyên tử - nguyên tử hóa bằng lò graphite. Theo đó, As(V) được khử thành As(III) trong dung dịch natri thiosulfate 0,5 % trước khi cho tạo phức với ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC). Phản ứng giữa các ion As(III), Cd, Pb với APDC xảy ra tốt ở pH 4,0 và pH 4,7 tối ưu cho phản ứng của Cr(III)/Cr(VI). Các dạng phức Me-PDC không

phân cực được chiết bằng SPE-C₁₈. Ngoài lợi ích loại bỏ nền muối, kỹ thuật chiết pha rắn còn giúp làm giàu chất phân tích đến 20 lần. Các yếu tố ảnh hưởng lên tín hiệu đo cũng như quá trình chiết được khảo sát nhằm lựa chọn các thông số tối ưu cho quy trình phân tích. Giới hạn phát hiện của phương pháp cho các nguyên tố As, Cd, Cr và Pb lần lượt là 0,328 µg/L; 0,011 µg/L; 0,080 µg/L và 0,109 µg/L. Quy trình đã được áp dụng thành công trên nền nước nhiễm mặn và nước biển được thu thập ở tỉnh Tiền Giang.

Từ khóa: Arsen, Cadmium, Chromium, Chì ; GF-AAS, chiết pha rắn, APDC, nước nhiễm mặn.

MỞ ĐẦU

Kim loại nặng trong môi trường nước nhiễm mặn rất đa dạng về số lượng cũng như hàm lượng, trong số đó nhóm 4 nguyên tố As, Cd, Cr và Pb thường được quan tâm trong các nghiên cứu vì chúng có độc tính cao và tồn tại khá phổ biến [1-6]. Hàm lượng trung bình của các ion này trong nước biển Việt Nam dao động ở khoảng vài µg/L [1]. Để định lượng được chúng đòi hỏi thiết bị phân tích phải có độ nhạy cao và ổn định. Hiện nay, phương pháp thích hợp cho yêu cầu xác định lượng vết các ion kim loại này được sử dụng

nhiều nhất là GF-AAS và ICP-MS. Tuy có độ nhạy cao nhưng cả hai phương pháp thường bị ảnh hưởng nghiêm trọng bởi nền muối khi áp dụng cho mẫu nước nhiễm mặn và nước mặn. Để loại trừ ảnh hưởng này, các quy trình phân tích thường áp dụng kỹ thuật chiết nhằm loại bỏ nền mẫu cũng như làm giàu chất phân tích giúp mở rộng được khả năng ứng dụng của thiết bị phân tích. Một trong số đó là quy trình hấp phụ phức Me-PDC được tạo giữa ion kim loại với APDC lên pha tĩnh của cột SPE-C₁₈ và được giải hấp

bằng dung môi hữu cơ. Các nghiên cứu cho thấy Cd, Pb, Cr(VI), As(III) tạo phức với APDC trong khoảng pH = 2-6 [2], As(V) không tạo phức với APDC ở pH > 3 [7]. Trong môi trường acid (pH < 6), Cr(VI) tồn tại chủ yếu ở dạng HCrO_4^- [8] và phản ứng với anion pyrrolidine dithiocarbamate tạo thành Cr(III), sau đó Cr(III) phản ứng với APDC tạo thành hai dạng phức là tris-[pyrrolidine-1-dithioato-S,S]-Cr(III) và bis-[pyrrolidine-1-dithioato-S,S']-[pyrrolidine-1-peroxydithioato-O,S]-Cr(III) [9,10]. Quy trình có ưu điểm: chiết tách đồng thời nhiều kim loại khác nhau, loại bỏ triệt để nền mẫu, hệ số làm giàu cao [11].

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Thiết bị

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử GF-AAS (Analytik Jena Zeenit 700P – Đức). Bộ chiết pha rắn (Restek – Hoa Kỳ) + Bơm chân không (Neuberger – Đức). Máy chưng cất acid siêu sạch (DuoPur – Milestone – Đức)

Hóa chất

Acid nitric siêu sạch; acid chlorhydric; acid monochloroacetic (MERCK); methanol; chloroform (J.T.Baker)

Dung dịch chuẩn As(V) (1000±2) mg/L; Pb (1000±2) mg/L; Cd (1000±2) mg/L; Cr (III) (999±2) mg/L (MERCK); Cr (VI) (998±2) mg/L (Inorganic Venture) APDC, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaOH, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1 %), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,1 %); $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (1 %) (MERCK)

Đệm $\text{CH}_2\text{ClCOOH}/\text{CH}_2\text{ClCOONa}$ (2,5M, pH=3)

Phương pháp nghiên cứu

Quy trình tạo phức

Lấy chính xác 250 mL dung dịch mẫu, thêm 5 mL dung dịch đệm, chỉnh pH về 4,7 bằng tái lập trên các nền mẫu khác nhau và độ tái lập (độ tái lập trên các nền mẫu khác nhau và độ tái

NaOH 1M. Thêm 5 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 25 % , đun cách thủy ở 95°C trong 30 phút. Sau đó thêm 2,5 mL APDC 1% và đun ở 80°C trong 20 phút. Để nguội, chỉnh về pH 4,0 bằng CH_2ClCOOH (1 %).

Quy trình chiết pha rắn

Hoạt hóa cột SPE-C₁₈: Nạp 10 mL MeOH qua cột (thổi khô cột) → 20 mL nước cất → 10 mL dung dịch đệm + APDC có nồng độ tương đương nồng độ trong dung dịch mẫu. Tốc độ nạp các dung dịch khoảng 1 - 2 mL/phút.

Nạp mẫu qua cột: mẫu được nạp tự động qua cột nhờ lực hút của bơm chân không, điều chỉnh van xả chân không để duy trì tốc độ nạp mẫu khoảng 25 mL/phút, tráng rửa bình chứa mẫu bằng 20 mL dung dịch đệm + APDC. Rửa giải: 10 mL dung dịch CHCl_3 : MeOH = 7:3 (v/v) được nạp qua cột với tốc độ khoảng 1 –2 mL/phút.

Quy trình xử lý mẫu

Pha hữu cơ thu được sau quá trình rửa giải được đun trong bếp cách thủy ở nhiệt độ khoảng 60–70°C đến khi đáy erlen còn thoáng hơi ẩm, để nguội. Thêm 2 mL HNO_3 đậm đặc, đun trên bếp điện đến khi hết khói nâu ở nhiệt độ khoảng 80 – 100°C đến khi xuất hiện bã ẩm thì ngưng xử lý. Để nguội, định mức đến thể tích 10 mL bằng dung dịch HNO_3 1 %.

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng

Với mục đích tối ưu điều kiện chiết đồng thời 4 ion kim loại As, Cd, Cr, Pb và xác định mức độ ảnh hưởng của các yếu tố gây nhiễu cho quy trình phân tích, các yếu tố gồm chất biến tính nền mẫu, độ lặp lại của thể tích tiêm, khoảng pH, nồng độ APDC, thời gian bền của phức, nồng độ NaCl được khảo sát.

Thẩm định phương pháp [12]

Nhằm đánh giá chất lượng, độ tin cậy của phương pháp phân tích, các thông số được thực hiện bao gồm: giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng, độ lặp lại của phương pháp, độ tái lập (độ lặp lại qua các ngày phân tích khác nhau), độ đúng (được đánh giá qua hiệu suất thu hồi). Các

thông số được đánh giá theo tiêu chuẩn CAC (Codex Alimentarius Commission) [13].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chất biến tính nền mẫu và độ lặp lại của thể tích tiêm

Tiến hành khảo sát tín hiệu đo của các nguyên tố với ba loại chất biến tính nền mẫu là $Mg(NO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$, $Pd(NO_3)_2$. Chất biến tính được lựa chọn là chất không ảnh hưởng đến tín hiệu đo, cho peak hấp thu đối xứng nhất và độ nhạy cao nhất. Như vậy, theo kết quả khảo sát chúng tôi chọn các chất biến tính cho phân tích từng ion kim loại As, Cd, Cr và Pb lần lượt là $Pd(NO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$, $Mg(NO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$.

Nhằm đánh giá độ ổn định của thiết bị thông qua thể tích tiêm khi máy tự động hút mẫu ở các thể tích khác nhau. Tiến hành khảo sát trên dung

dịch Pb 50 $\mu g/L$ ở các thể tích tiêm mẫu là 5 μL ; 10 μL và 15 μL . Ở mỗi thể tích tiêm phân tích lặp lại 5 lần thu được giá trị RSD lần lượt là: 1,08; 2,39 và 2,35%. Theo công bố của nhà sản xuất Analytik Jena, độ chệch của các lần đo không được vượt quá 3 %. Như vậy, thiết bị GF-AAS Zeenit 700P hoạt động tốt, các giá trị phân tích được không bị ảnh hưởng bởi thiết bị đo.

Phương trình hồi quy tuyến tính, hệ số tương quan, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

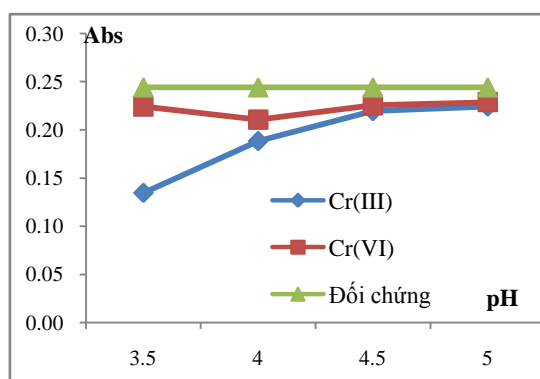
Bảng 1 cho thấy các phương trình đường chuẩn xác định As, Cd, Cr, Pb có hệ số tuyến tính cao. Các giá trị LOD, LOQ từ đường chuẩn khá thấp, khi kết hợp với quá trình làm giàu mẫu sẽ giúp làm tăng độ nhạy của phương pháp.

Bảng 1. Phương trình hồi quy và các thông số R^2 , LOD, LOQ của As, Cd, Cr, Pb

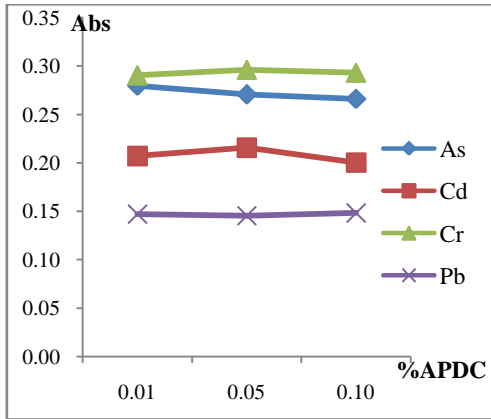
Nguyên tố	Phương trình hồi quy	R^2	LOD ($\mu g/L$)	LOQ ($\mu g/L$)
As	$y = 0,0029x + 0,0009$	0,9992	1,84	6,15
Cd	$y = 0,1102x - 0,0035$	0,9989	0,082	0,273
Cr	$y = 0,0082x - 0,0052$	0,9965	0,801	2,67
Pb	$y = 0,0047x + 0,0040$	0,9985	1,29	4,31

Khoảng pH tối ưu và nồng độ APDC

Khi đun nóng ở điều kiện 80°C trong 20 phút, kết quả ở Hình 1 cho thấy Cr(VI) tạo phức tốt trong khoảng pH từ 3,5÷5,0 trong khi đó Cr(III) chỉ có thể tạo phức tốt trong khoảng pH từ 4,5÷5,0. Do đó, để chiết đồng thời 2 dạng Cr(III) và Cr(VI) khỏi nền mẫu, chúng tôi chỉnh của pH dung dịch về pH 4,7 bằng NaOH 1M rồi đun nóng. Tiếp theo sẽ chỉnh pH về 4,0 bằng $CH_2ClCOOH$ (1 %) để được phản ứng tạo phức giữa As(III) và APDC.



Hình 1. Ảnh hưởng của pH lên khả năng tạo phức của Cr(III) và Cr(VI)

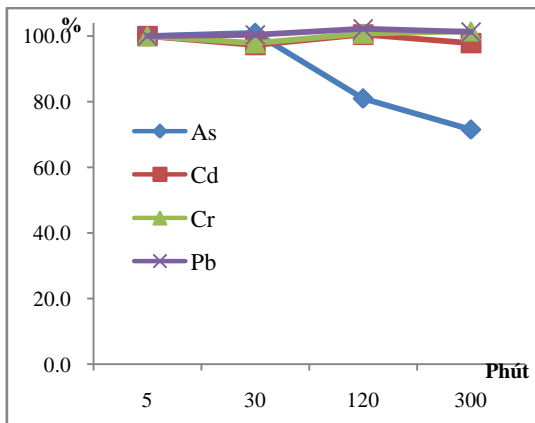


Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ APDC lên khả năng tạo phức của ion As(III), Cd, Cr, Pb

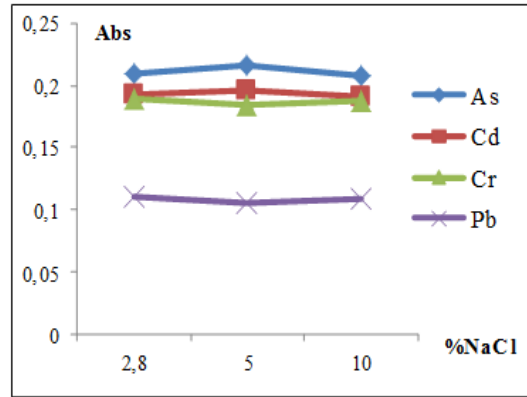
Từ kết quả ở Hình 2 nhận thấy hiệu suất chiết cả bốn ion kim loại không tăng khi tăng nồng độ APDC trong mẫu và nồng độ các ion kim loại trong mẫu thực tế không nhiều, do đó để tiết kiệm APDC, chúng tôi sử dụng nồng độ APDC trong dung dịch mẫu là 0,01%.

Nhằm đánh giá hiệu quả của phương pháp vừa nghiên cứu, chúng tôi áp dụng các điều kiện đã tối ưu vào quy trình chiết mẫu tự tạo (mẫu giả có hàm lượng NaCl 3% (m/v), hàm lượng As(V): 5 µg/L; Cd: 0,1 µg/L; Cr(III): 1 µg/L; Pb: 1 µg/L. Kết quả hiệu suất thu hồi cho các nguyên tố As, Cd, Cr, Pb lần lượt là 90,4%, 91,2%, 86,3%, 96,1%.

Thời gian bền của phức và ảnh hưởng của nồng độ NaCl



Hình 3. Mức độ phân hủy của phức tạo giữa APDC và các ion As, Cd, Cr, Pb theo thời gian



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ NaCl (% m/v) lên khả năng chiết các ion As, Cd, Cr, Pb

Các phức hình thành giữa ion kim loại và APDC có khoảng thời gian tồn tại nhất định, theo thời gian các hợp chất sẽ tự phân hủy. Do đó, nếu các phức này chỉ bền trong khoảng thời gian ngắn sẽ gây khó khăn cho việc phân tích hàng loạt mẫu. Hình 3 cho thấy chỉ có phức của As(III) với APDC là không bền theo thời gian, cụ thể nếu sau 2 giờ thì nồng độ phức giảm 20% và sẽ giảm 30% sau 5 giờ.

Như vậy, nhằm tránh sự phân hủy phức của As(III) và APDC, các dung dịch sau khi được chỉnh pH về 4,0 sẽ được nạp ngay lên cột SPE và tiến hành các giai đoạn chiết, xử lý. Nếu có nhiều dung dịch trong một loạt thí nghiệm, các dung dịch chưa đến lượt nạp lên cột chiết sẽ không được chỉnh pH về 4,0 để tránh tạo thành phức As-PDC.

Bên cạnh đó, kết quả ở Hình 4 cho thấy nồng độ NaCl ở mức 10 % m/v cũng không ảnh hưởng đến khả năng chiết các kim loại. Như vậy, chúng tôi nhận định rằng quy trình chiết phù hợp cho việc phân tích hàm lượng ion kim loại As, Cd, Cr, Pb trong các mẫu nước nhiễm mặn.

Thẩm định phương pháp

Giá trị MDL và MQL được tiến hành bằng cách xác định 11 lần mẫu có nồng độ thấp (trong khoảng từ 5-7 lần giá trị LOD ước lượng). Kết quả trong Bảng 2 cho thấy giới hạn định lượng của phương pháp là rất thấp (<1 µg/L). Giới hạn

định lượng của phương pháp tương đương với kỹ thuật ICP-MS [14], ngoài ra còn có ưu điểm loại trừ triệt để nền muối ra khỏi dung dịch đo.

Bảng 2. Kết quả MDL và MQL của phương pháp

Nguyên tố	MDL (µg/L)	MQL (µg/L)
As	0,328	0,984
Cd	0,011	0,033
Cr	0,080	0,242
Pb	0,109	0,328

Độ lặp lại của phương pháp ở các mức nồng độ khác nhau được thực hiện bằng cách tiến hành phân tích lặp lại 6 lần các mẫu nước nhiễm mặn có chứa các kim loại phân tích ở các mức nồng độ: thấp, trung bình, cao. Độ lặp lại được đánh giá thông qua giá trị độ lệch chuẩn tương đối RSD. Kết quả tại Bảng 3 cho thấy các thông số đều thỏa ngưỡng RSD (%) < 30 % tại nồng độ thấp hơn 1 µg/L và RSD (%) < 21 % tại nồng độ thấp hơn 10 µg/L [13].

Bảng 3. Kết quả độ lặp lại của phương pháp ở ba mức nồng độ thấp, trung bình và cao

Nguyên tố	Mức thấp		Mức trung bình		Mức cao	
	\bar{C} (µg/L)	RSD(%)	\bar{C} (µg/L)	RSD(%)	\bar{C} (µg/L)	RSD(%)
As	0,491	15	1,13	1,9	2,38	5,4
Cd	0,022	13	0,135	4,8	0,309	3,6
Cr	0,442	9,7	1,43	3,7	3,63	3,4
Pb	0,202	11	1,14	6,5	3,25	4,9

Độ tái lập của phương pháp qua các ngày phân tích được đánh giá qua việc phân tích mẫu nước nhiễm mặn có nồng độ các chất phân tích ở mức trung bình trong 6 ngày liên tiếp và so sánh kết quả độ lệch chuẩn trung bình. Kết quả phân tích cho thấy %RSD trong quá trình phân tích của 4 nguyên tố khảo sát dao động trong khoảng 4 - 7 %, do đó thông số khảo sát này đạt yêu cầu của

tiêu chuẩn CAC [13]. Độ tái lập của phương pháp trên các nền mẫu khác nhau được đánh giá thông qua giá trị độ lệch chuẩn trung bình tính từ 6 lần phân tích lặp lại của 2 loại nền mẫu là: nước nhiễm mặn và nước biển. Kết quả được trình bày trong Bảng 4 cho thấy các giá trị %RSD đều đạt yêu cầu [13].

Bảng 4. Kết quả độ lặp lại của phương pháp trên nền mẫu nước nhiễm mặn và nước biển

Nguyên tố	Nước nhiễm mặn		Nước biển	
	\bar{C} (µg/L)	RSD(%)	\bar{C} (µg/L)	RSD(%)
As	1,81	4,5	4,32	3,4
Cd	0,10	9,8	0,16	5,8
Cr	0,79	5,5	1,40	4,8
Pb	0,96	8,4	2,46	3,2

Độ đúng của phương pháp được đánh giá thông qua hiệu suất thu hồi của các mẫu thêm chuẩn ở các mức nồng độ thấp, trung bình và cao. Kết quả từ Bảng 5 cho thấy hiệu suất thu hồi của

các nguyên tố ở 3 mức nồng độ đều nằm trong giới hạn 40 ÷ 120 % đối với nồng độ nhỏ hơn 1 µg/L và 60 ÷ 115 % đối với nồng độ nhỏ hơn 10µg/L [13].

Bảng 5. Kết quả hiệu suất thu hồi của phương pháp ở ba mức nồng độ

As			
Nồng độ thêm chuẩn (µg/L)	1,00	2,00	4,00
Hiệu suất thu hồi (%)	86,5	86,7	88,7
Cd			
Nồng độ thêm chuẩn (µg/L)	0,05	0,10	0,30
Hiệu suất thu hồi (%)	109,9	86,5	86,7
Cr			
Nồng độ thêm chuẩn (µg/L)	0,50	1,00	2,00
Hiệu suất thu hồi (%)	112	89,3	90,8
Pb			
Nồng độ thêm chuẩn (µg/L)	0,50	1,00	3,00
Hiệu suất thu hồi (%)	84,7	90,6	92,4

Sau khi thực hiện khảo sát các thông số thẩm định và so sánh giá trị thu được với ngưỡng cho phép của tiêu chuẩn CAC (Codex Alimentarius Commission) [13] chúng tôi kết luận rằng các thông số thẩm định hoàn toàn đạt yêu cầu và do đó phương pháp “ Chiết đồng thời As, Cd, Cr và Pb trong nước nhiễm mặn và phân tích bằng phổ hấp thu nguyên tử không ngọn lửa (GF-AAS) ” được chứng minh là một phương pháp phân tích

có đầy đủ tính tin cậy theo tiêu chuẩn ISO/IEC 17025:2005.

Kết quả phân tích một số mẫu thực tế

Phân tích một số mẫu thực tế theo quy trình đã đề xuất. Mẫu được lấy tại địa bàn tỉnh Tiền Giang, gồm 2 đối tượng mẫu là mẫu nước nhiễm mặn và mẫu nước biển. Mỗi đối tượng được phân tích 5 lần lặp lại và tính giới hạn tin cậy từ phân bố Student.

Bảng 6. Kết quả phân tích trên mẫu nước nhiễm mặn và mẫu nước biển

Mẫu nước nhiễm mặn					
Mẫu	Hàm lượng NaCl (%)	C _{As} (µg/L)	C _{Cd} (µg/L)	C _{Cr} (µg/L)	C _{Pb} (µg/L)
1	0,53	4,28±0,22	0,0560±0,0070	0,774±0,071	1,270±0,070
2	0,66	3,22±0,23	0,1040±0,0080	1,400±0,070	1,380±0,090
3	0,41	7,75±0,35	0,178±0,017	0,698±0,072	1,930±0,080
Mẫu nước biển					
Mẫu	Hàm lượng NaCl (%)	C _{As} (µg/L)	C _{Cd} (µg/L)	C _{Cr} (µg/L)	C _{Pb} (µg/L)
1	2,86	3,54±0,26	0,231±0,018	1,100±0,060	0,893±0,089
2	3,25	5,10±0,21	0,077±0,011	1,520±0,080	2,430±0,090
3	2,93	3,20±0,17	0,127±0,011	2,69±0,13	1,90±0,14

Các kết quả phân tích từ Bảng 6 cho thấy hàm lượng kim loại nặng trong các mẫu khá thấp (As: 2,90µg/L – 7,75 µg/L; Cd: 0,0560 µg/L – 0,231 µg/L; Cr: 0,698 µg/L – 3,78 µg/L; Pb: 0,893 µg/L – 2,43 µg/L) và đều nằm trong mức cho phép theo các Quy chuẩn Kỹ thuật Quốc Gia về nguồn nước của Bộ Tài Nguyên và Môi Trường Việt Nam.

KẾT LUẬN

Quy trình chiết đồng thời các kim loại As, Cd, Cr và Pb trong nước nhiễm mặn bằng phương pháp chiết pha rắn và xác định bằng kỹ thuật GF-AAS đã được xây dựng và thẩm định thành công. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại nặng trong các mẫu khá thấp (As < 10,0 µg/L, Cd < 0,5 µg/L, Cr < 4,0 µg/L, Pb < 3,0 µg/L) và một lần nữa khẳng định vai trò không thể thiếu của quá trình chiết loại nền và làm giàu chất phân tích trong các quy trình phân tích kim loại nặng trong

nước nói chung và nước nhiễm mặn nói riêng. Giới hạn phát hiện của phương pháp cho các nguyên tố As, Cd, Cr, Pb lần lượt là 0,328 µg/L; 0,011 µg/L; 0,080 µg/L; 0,109 µg/L. Với ngưỡng nồng độ phát hiện rất thấp này, quy trình hoàn toàn có khả năng áp dụng thực tế trong việc kiểm soát, đánh giá hàm lượng As, Cd, Cr, Pb có trong các loại mẫu nước.

***LỜI CẢM ƠN:** Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn đến các bạn và thầy cô công tác tại Bộ môn Hóa Phân Tích, Khoa Hóa Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-TPHCM; các đồng nghiệp công tác tại Khoa Xét nghiệm Độc Chất TTYTDP Tỉnh Tiền Giang.*

Studying of simultaneous extraction of As, Cd, Cr, Pb in saline water and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry

• Hoang Thi Quynh Dieu

Preventie Medical Center of Tien Giang Province

• Nguyen Thanh Nho

• Nguyen Van Dong

University of Science, HCM

ABSTRACT

In this paper we studied a simultaneous extraction process of As, Cd, Cr and Pb in waters by solid phase extraction technique followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Accordingly, As(V) was reduced to As(III) in 0.5 % sodium thiosulfate prior to form Me-PDC complex with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC). The complexation reactions were optimized at pH 4.0 for As(III), Cd, Pb and at pH 4.7 for Cr(III), Cr(VI). The non-polar Me-PDC complexes were retained on SPE-

C₁₈ cartridge. This method may help to eliminate matrix interferences as well as to preconcentrate the analytes at the factor of up to 20 times. Parameters influence upon the extraction procedure and analysis were also investigated. Detection limits of method was 0.328, 0.011, 0.080 and 0.109 µg/L for As, Cd, Cr and Pb, respectively. The method has been successfully applied to the determination of these metal ions in brackish water and seawater collected at Tien Giang province.

Keywords: Arsenic, Cadmium, Chromium, Lead ; GF-AAS, solid phase extraction, APDC, saline water.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. X.G. Trinh, Analysis and Estimation of trace metals in seawater and sediment in the South China sea, Area IV: Vietnamese waters, *Southeast Asian fisheries development center*, 374-408 (1999).
- [2]. M. Satyanarayanan, V. Balaram, T.G. Rao, B. Dasaram, S.L. Ramesh, R. Mathur, R.K. Drolia, Determination of trace metals in seawater by ICP-MS after preconcentration and matrix separation by dithiocarbamate complexes, *Indian Journal of Marine Sciences*, 36, 71 (2007).
- [3]. M.P. Field, J.T. Cullen, R.M. Sherrel, Direct determination of 10 trace metals in 50 [small micro]L samples of coastal seawater using desolvating micronebulization sector field ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1425-1431 (1999).
- [4]. Y. Kojuncu, J.M. Bundalevska, Ü. Ay, K. Čundeveva, T. Stafilov, G. Akçin, Atomic Absorption spectrometry determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, and Tl Traces in seawater following flotation separation,

- Separation Science and Technology*, 39, 2751-2765 (2004).
- [5]. T. Inui, Determination of heavy metals at sub-ppb levels in water by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a direct introduction technique after preconcentration with an iminodiacetate extraction disk, *American Journal of Analytical Chemistry*, 03, 683-692 (2012).
- [6]. J.Y. Cabon, Determination of Cd and Pb in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry with the use of hydrofluoric acid as a chemical modifier, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57, 513-524 (2002).
- [7]. Z. Alfassi, Activation analysis, *Taylor & Francis, Florida*, 396, (1990).
- [8]. J. Burgot, Ionic equilibria in analytical chemistry, *Springer Science & Business Media, New York*, 390, (2012).
- [9]. E. Weldy, C. Wolff, Z. Miao, H. Chen, Selective and sensitive detection of chromium(VI) in waters using electrospray ionization mass spectrometry, *Science & Justice*, 53, 293-300 (2013).
- [10]. M.A. Hossain, M. Kumita, Y. Michigami, T.S. Islam, S. Mori, Rapid speciation analysis of Cr(VI) and Cr(III) by reversed-phase high-performance liquid chromatography with UV detection, *Journal of Chromatographic Science*, 43, 98-103 (2005).
- [11]. V. Camel, Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58, 1177-1233 (2003).
- [12]. International Organization for Standardization. *ISO 17025:2005 - General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*.
- [13]. Report of the thirtieth session of the codex committee on methods of analysis and sampling. In *Joint fao/who food standards programme*, Codex alimentarius commission: (2009).
- [14]. Thermo Scientific, 2001. *AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? An elementary overview of elemental analysis*.