

XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI HÀM LƯỢNG VẾT $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$ VÀ $Cu(II)$ TRONG TRẦM TÍCH LƯU VỰC SÔNG CẦU - TP THÁI NGUYÊN

DƯƠNG THỊ TÚ ANH

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

CAO VĂN HOÀNG

Khoa Hóa học - Trường Đại học Quy Nhơn

Kẽm (Zn) và đồng (Cu) thuộc số những nguyên tố vi lượng cần thiết (chỉ với hàm lượng nhất định), nhưng vượt qua giới hạn cho phép chúng trở nên nguy hiểm, gây ra các biến chứng có hại, ảnh hưởng rất xấu đến sức khỏe con người. Chì (Pb) và cadimi (Cd) thuộc số ít các nguyên tố không có lợi, không những thế, với hàm lượng vượt quá giới hạn cho phép, chúng còn đe dọa sự an toàn tính mạng con người.

Phương pháp Von - Ampe hòa tan anốt xung vi phân (DPASV) sử dụng điện cực giọt thủy ngân treo (HMDE) đã được áp dụng để xác định đồng thời Zn, Cd, Pb và Cu trong nhiều đối tượng phân tích khác nhau. DPASV có độ chính xác, độ lặp lại, độ chọn lọc cao và giới hạn phát hiện thấp. Với những điều kiện thích hợp giới hạn phát hiện lần lượt là 0,175 ppb đối với $Zn(II)$; 0,275 ppb đối với $Cd(II)$; 0,254 ppb đối với $Pb(II)$ và 0,340 ppb đối với $Cu(II)$. Phương pháp này đã được áp dụng thành công trong việc xác định đồng thời $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$ và $Cu(II)$ trong một số mẫu trầm tích lưu vực sông Cầu khu vực thành phố Thái Nguyên cho kết quả có độ lặp lại tốt và sai số nhỏ, nằm trong giới hạn cho phép.

Từ khóa: Von - Ampe hòa tan, đồng thời, trầm tích, kim loại nặng, phương pháp.

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$ AND $Cu(II)$ IN THE CAU RIVER VALLEY'S SEDIMENT SAMPLES IN THAINGUYEN CITY

Summary

Zinc and copper among micro-quantity elements are necessary for human body, but only with a certain content, beyond the allowed content, they become dangerous, cause complications, and have harmful effects on human health. Lead and Cadmium are among few elements which are un-useful for human body; moreover, with the exceed of allowed content, they also pose a threat to the safety of human life.

The differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) using hanging mercury drop electrode was applied for simultaneous determination of cadmium, lead and copper in various analyzed objects. Under suitable conditions, the differential pulse anodic stripping voltammetry has high recovery and low detection limit (0.175 ppb for Zinc; 0.275 ppb for Cadmium, 0.254 ppb for Lead and 0.340 ppb for Copper). The method has been successfully applied for the simultaneous determination of $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$ and $Cu(II)$ in sediment samples the Cau River valley of Thai Nguyen City area resulting a satisfactory repetition level and low error in permitting limit.

Keyword: Stripping voltammetry, simultaneous, sediment, heavy metals, method.

I. Mở đầu

Zn là vi chất cần thiết cho sức khỏe, tuy nhiên nếu hàm lượng Zn vượt quá mức cần thiết sẽ có hại cho sức khỏe. Trong cơ thể con người, Zn thường tích tụ chủ yếu trong gan, là bộ phận tích tụ chính của các nguyên tố vi lượng trong cơ thể (khoảng 2 g Zn được thận lọc mỗi ngày). Zn còn có khả năng gây ung thư đột biến, gây ngộ độc hệ thần kinh, ảnh hưởng đến sự sinh sản, gây độc đến hệ miễn nhiễm. Sự thiếu hụt Zn trong cơ thể gây ra các triệu chứng như bệnh liệt dương, teo tinh hoàn, mù màu, viêm da,

bệnh về gan và một số triệu chứng khác [8].

Pb có trong tự nhiên dưới dạng khoáng sunfua galen, khoáng cacbonate-cerussite và sunfat anglesite. Nó có trong đất với một lượng nhỏ, sự hòa tan của Pb trong đất tăng lên do quá trình axit hóa trong đất chua. Pb được tích tụ trong cây trồng và do đó, đối với cây lương thực, thực phẩm có thể dẫn đến sự độc hại do Pb.

Cd là một trong rất ít nguyên tố không có ích lợi gì cho cơ thể con người. Nguyên tố này và các dung dịch, các hợp chất của nó là những chất cực độc, thậm chí chỉ với nồng độ thấp chúng sẽ tích lũy sinh học trong cơ thể cũng như trong các hệ sinh thái. Cd cũng có thể can thiệp vào các quá trình sinh học có chứa magiê và canxi theo cách thức tương tự.

Cu được xem là một nguyên tố dinh dưỡng đối với cây trồng, nó tham gia một số men polyphenol oxidaza, có ý nghĩa trong quá trình quang hợp và các quá trình đồng hóa của thực vật. Nhu cầu Cu của cây trồng rất rõ rệt, đa số cây trồng đều thiếu Cu (bình quân trong thực vật khô chỉ có 10 ppm Cu). Nhiều nước tiên tiến đã bón một lượng CuSO_4 rất lớn, nhưng chưa thấy có hiện tượng độc hại cho cây. Nhiều tác giả [5, 6, 8] cho rằng, sự độc hại của Cu liên quan đến hàm lượng nhôm hòa tan. Cu cũng là nguyên tố cần thiết cho sinh vật nhưng chỉ ở một mức độ nhất định, nếu ít hơn hoặc nhiều hơn lại có tác dụng ngược lại.

Chính vì vậy, việc xác định Zn, Cd, Pb và Cu trong các đối tượng phân tích nói chung và trong trầm tích nói riêng là rất cần thiết. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu, áp dụng phương pháp Von - Ampe hoà tan anốt xung vi phân (DPASV) dùng điện cực giọt thuỷ ngân treo (HDME) để xác định đồng thời hàm lượng vết Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II) trong một số mẫu trầm tích lưu vực sông Cầu (khu vực thành phố Thái Nguyên). Phương pháp Von - Ampe hoà tan anốt xung vi phân là một trong những phương pháp có độ chính xác, độ chọn lọc và độ nhạy cao, cho phép xác định đồng thời hàm lượng vết Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II) trong nhiều đối tượng khác nhau [1-9].

II. Thực nghiệm

Thiết bị và hoá chất

Các phép đo được thực hiện trên hệ thiết bị phân tích cực phổ VA 797 do hãng Metrohm (Switzerland) sản xuất, có hệ thống sục khí tự động với hệ 3 điện cực: điện cực làm việc là điện cực giọt thuỷ ngân; điện cực so sánh: Ag/AgCl, KCl (3M) và điện cực phụ trợ: điện cực Platin. Các giá trị pH của các dung dịch được kiểm tra trên máy đo pH Metter Toledo MP220 (Anh).

Tất cả các hoá chất được sử dụng trong quá trình nghiên cứu đều là hoá chất tinh khiết phân tích (PA) của Merck. Các dung dịch chuẩn Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II) được pha chế hàng ngày từ các dung dịch chuẩn gốc nồng độ 1.000 mg/l của Merck bằng nước cất siêu sạch. Trước khi tiến hành phân tích điện cực và bình chứa mẫu được

làm sạch bằng dung dịch HNO_3 10% và tráng rửa nhiều lần bằng nước cất siêu sạch.

Các dụng cụ thuỷ tinh như: bình định mức, pipét, các chai thuỷ tinh, chai nhựa PE, chai lọ đựng hoá chất... đều được ngâm, rửa sạch và sau đó tráng bằng nước cất siêu sạch trước khi dùng.

Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Mẫu trầm tích được lấy tại hiện trường, từ bề mặt đến độ sâu 20 cm. Lấy khoảng 1 kg mẫu chuyển vào túi polyetylen và được bảo quản cẩn thận trong khi vận chuyển. Sau đó mẫu được tiến xử lý bằng cách phơi khô rồi nghiền nhỏ và sàng qua rây có đường kính lỗ 2 mm để loại bỏ đá, sạn, rễ cây... Mẫu được rải đều thành lớp mỏng hình tròn trên tấm polyetylen sạch và chia nhỏ theo phương pháp 1/4 hình nón đến khối lượng cần thiết để thu được mẫu đại diện cho phân tích.

Quá trình phân hủy mẫu trầm tích

Cân chính xác 1 g mẫu cho vào bình Kjeldahl và lần lượt cho vào bình 3 ml axit nitric đậm đặc và 9 ml axit clohydric đậm đặc rồi đun trên bếp điện cho đến khi mẫu bị phân hủy hết. Thêm nước cất siêu sạch để cô đuổi lượng axit còn dư. Mẫu sau khi được phân hủy hết để nguội và định mức bằng nước cất siêu sạch đến 100 ml rồi tiến hành định lượng theo phương pháp DPASV.

Quá trình phân tích Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II)

Các mẫu trầm tích sau khi xử lý được định mức bằng nước cất siêu sạch tới thể tích nhất định. Sau đó lấy chính xác một thể tích dung dịch nghiên cứu và một thể tích nhất định dung dịch đệm axetat sao cho pH dung dịch bằng 4,7; nhúng hệ điện cực vào dung dịch cần đo. Sục khí với thời gian 90 s rồi điện phân làm giàu ở -1,4 V trong thời gian 60 s, tốc độ khuấy là 2.000 vòng/phút. Sau khi kết thúc giai đoạn điện phân làm giàu, ngừng khuấy, để dung dịch yên tĩnh 15 s, sau đó quét thế theo chiều dương từ -1,4 V đến 0,15 V bằng kỹ thuật xung vi phân để hoà tan các kim loại với biên độ xung bằng 50 mV; bề rộng xung 40 ms; thời gian bước nhảy thế bằng 0,2 s; bước nhảy thế bằng 5 mV; tốc độ quét thế bằng 25 mV/s đồng thời ghi đường Von - Ampe hòa tan anot. Để xác định hàm lượng Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II), chúng tôi lựa chọn phương pháp thêm chuẩn.

III. Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của thành phần và nồng độ axit đến quá trình xử lý mẫu

Quá trình phân hủy mẫu sinh học và môi trường theo phương pháp vô cơ hóa ướt đòi hỏi sử dụng các axit mạnh làm tác nhân phân hủy và oxi hóa mẫu. Do vậy, phải lựa chọn thành phần và tỷ lệ các loại axit sao cho quá trình phân hủy mẫu triệt để nhưng không làm mất lượng ion kim loại cần phân tích có trong mẫu nghiên cứu.

Axit nitric đặc có tính oxi hóa mạnh nhưng có nhiệt độ sôi thấp (121°C) nên nếu chỉ sử dụng axit này để vô cơ hóa mẫu thì mẫu sẽ không bị phân hủy triệt để. Khi axit nitric kết hợp với axit clohydric, nó tạo thành nước cường toan, do vậy người ta thường sử dụng hỗn hợp này để phân hủy mẫu [7].

Để khảo sát ảnh hưởng của các axit tới quá trình phân hủy mẫu, chúng tôi tiến hành vô cơ hóa mẫu trầm tích chuẩn MESS-3, với hàm lượng Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II) lần lượt là 205,4; 1,57; 455; 56,5 µg/g và sử dụng hỗn hợp hai axit trên với thành phần và tỷ lệ khác nhau. Hiệu quả sử dụng của axit được đánh giá thông qua độ thu hồi. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của axit và nồng độ axit đến hiệu suất thu hồi được đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1: ảnh hưởng của axit và thể tích của các axit tới hiệu suất thu hồi Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II)

Các loại axit sử dụng		Nhiệt độ (°C)	Độ thu hồi (%)			
HNO ₃ (ml)	HCl(ml)		Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)
12	0	170	53,5	51,5	57,2	54,7
12	0	200	51,7	49,3	52,8	50,6
10	2	170	61,1	61,6	60,7	63,4
10	2	200	59,8	60,0	58,3	60,7
9	3	200	73,2	74,5	72,5	69,8
8	4	200	78,4	79,0	81,0	77,6
7	5	200	70,1	67,4	69,2	66,7
6	6	200	84,3	85,2	83,0	82,3
5	7	200	91,5	92,0	93,7	91,0
4	8	200	95,7	95,3	96,5	93,4
3	9	200	98,5	98,2	97,6	97,0
2	10	200	97,8	94,6	95,6	94,1

Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi sử dụng HNO₃, độ thu hồi của Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II) lần lượt là 53,5; 51,5; 57,2; 54,7% tại nhiệt độ 170°C và 51,7; 49,3; 52,8; 50,6% tại nhiệt độ 200°C. Khi sử dụng hỗn hợp 10 ml axit HNO₃ và 2 ml axit HCl đậm đặc cho độ thu hồi của Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II) lần lượt là 61,1; 61,6; 60,7; 63,4% ở 170°C và 59,8; 60,0; 58,3; 60,7% ở 200°C. Tuy nhiên, khi vô cơ hóa mẫu ở 170°C, để mẫu hòa tan hoàn toàn thời gian vô cơ hóa mẫu phải kéo dài hơn 6 h, còn khi vô cơ hóa mẫu ở nhiệt độ 200°C thì hiệu suất thu hồi thấp hơn một chút nhưng thời gian phân hủy ngắn hơn. Các kết quả khảo sát cũng cho thấy, khi sử dụng HNO₃ và HCl đậm đặc với tỷ lệ HNO₃:HCl là 3:9 thì hiệu suất thu hồi tốt nhất và thời gian phân hủy chỉ cần 3 h. Chính vì vậy, chúng tôi chọn hỗn hợp hai axit với thành phần HNO₃: HCl là 3:9 (1:3) để phân hủy mẫu trong quá trình nghiên cứu.

Kết quả phân tích một số mẫu trầm tích

Trên cơ sở các điều kiện tối ưu cũng như quy trình phân tích chung cho phép xác định đồng thời Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II) đối với các đối tượng phân tích khác nhau đã được chúng tôi nghiên cứu, chọn lựa và đã nêu trong bài báo [1, 3]. Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành áp dụng phân tích với một số mẫu trầm tích lưu vực sông Cầu

khu vực thành phố Thái Nguyên.

Các mẫu phân tích được lấy trên 3 địa điểm và trong 4 đợt khác nhau. Mẫu, vị trí và thời gian lấy mẫu được thể hiện ở bảng 2:

Bảng 2: vị trí lấy mẫu và thời gian lấy mẫu

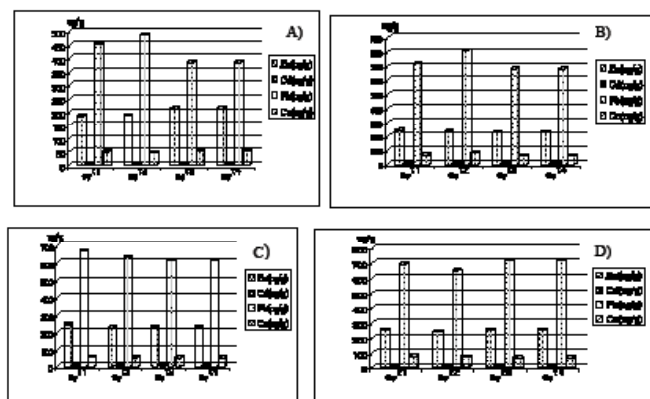
Ký hiệu mẫu	Vị trí lấy mẫu	Đợt lấy mẫu	Thời gian lấy mẫu
TTSC-1	Phía trên cổng xả Nhà máy giấy Hoàng Văn Thụ	1	29.8.2011
TTSC-2	Phía dưới cổng xả Nhà máy giấy Hoàng Văn Thụ		29.8.2011
TTSC-3	Khu vực cầu Gia Bẩy		29.8.2011
TTSC-4	Khu Bến Tượng		29.8.2011
TTSC-1	Phía trên cổng xả Nhà máy giấy Hoàng Văn Thụ	2	29.10.2011
TTSC-2	Phía dưới cổng xả Nhà máy giấy Hoàng Văn Thụ		29.10.2011
TTSC-3	Khu vực cầu Gia Bẩy		29.10.2011
TTSC-4	Khu Bến Tượng		29.10.2011
TTSC-1	Phía trên cổng xả Nhà máy giấy Hoàng Văn Thụ	3	28.12.2011
TTSC-2	Phía dưới cổng xả Nhà máy giấy Hoàng Văn Thụ		28.12.2011
TTSC-3	Khu vực cầu Gia Bẩy		28.12.2011
TTSC-4	Khu Bến Tượng		28.12.2011
TTSC-1	Phía trên cổng xả Nhà máy giấy Hoàng Văn Thụ	4	28.2.2012
TTSC-2	Phía dưới cổng xả Nhà máy giấy Hoàng Văn Thụ		28.2.2012
TTSC-3	Khu vực cầu Gia Bẩy		28.2.2012
TTSC-4	Khu Bến Tượng		28.2.2012

Số lần lặp lại là 3 đến 5 lần đối với mỗi mẫu phân tích. Sau khi xử lý thống kê các số liệu thực nghiệm, kết quả phân tích được chỉ ra trên bảng 3 và hình 1.

Bảng 3: hàm lượng Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II) trong một số mẫu trầm tích lưu vực sông Cầu

Mẫu	Đợt	Hàm lượng trung bình (µg/g)			
		Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)
TTSC-1	1	186,3±6,9	1,2±0,02	452,9±10,3	50,1±1,4
	2	188,6±4,5	2,1±0,09	488,7±4,3	45,0±0,6
	3	213,4±5,2	1,43±0,04	386,6±6,2	53,1±3,6
	4	219,2±6,8	1,44±0,05	385,3±6,4	52,9±4,5
TTSC-2	1	245,8±14,0	1,87±0,10	715,9±9,5	69,6±2,4
	2	235,5±3,1	1,69±0,06	814,1±9,7	82,7±2,3
	3	228,7±12,3	1,67±0,09	683,8±13,9	62,8±1,7
	4	228,5±12,3	1,72±0,11	678,9±9,4	62,4±1,7
TTSC-3	1	248,9±7,7	2,85±0,02	675,1±14,1	61,7±2,3
	2	228,5±2,7	2,35±0,03	635,6±6,2	54,8±1,2
	3	234,7±4,7	1,92±0,02	617,1±10,9	56,8±1,9
	4	236,1±7,2	1,94±0,04	617,1±10,5	57,1±2,3
TTSC-4	1	254,7±9,2	3,14±0,05	694,3±20,5	80,6±3,3
	2	241,9±7,5	2,93±0,05	649,2±8,2	74,2±2,7
	3	254,9±7,6	2,92±0,03	716,9±15,6	66,9±3,1
	4	256,3±10,2	2,93±0,04	717,7±11,5	67,6±3,7

Qua các kết quả phân tích được, chúng tôi nhận thấy: trong tất cả các mẫu trầm tích đã phân tích đều có chứa các kim loại Zn, Cd, Pb và Cu. Hàm lượng của các kim loại này trong cùng một mẫu phân tích tại cùng một địa điểm có sự khác nhau khá rõ rệt.



Hình 1: đồ thị biểu diễn hàm lượng Zn(II), Cd(II), Pb(II) và Cu(II) trong 4 đợt tại các vị trí lấy mẫu: A) TTSC-1; B) TTSC-2; C) TTSC-3 ; D) TTSC-4

Nhìn chung, trong tất cả các mẫu được lấy tại những điểm khác nhau và trong những khoảng thời gian khác nhau thì hàm lượng Pb(II) chiếm tỷ lệ lớn nhất (nằm trong khoảng 62-70%) so với tổng hàm lượng 4 kim loại trong mẫu trầm tích. Bên cạnh đó, hàm lượng Zn(II) cũng chiếm tỷ lệ đáng kể (khoảng 22-29%), hàm lượng Cd(II) lại chiếm tỷ lệ rất thấp (chỉ khoảng 0,17-0,29%), còn với Cu(II) hàm lượng chiếm khoảng 6-7% so với tổng hàm lượng 4 kim loại.

Đọc theo lưu vực sông theo các điểm lấy mẫu khác nhau, từ điểm lấy mẫu thứ nhất (TTSC-1) đến điểm lấy mẫu thứ tư (TTSC-4), và ở các thời gian lấy mẫu khác nhau hàm lượng các kim loại đều có xu hướng tăng dần từ điểm TTSC-1 đến TTSC-2, sau đó lại giảm đôi chút ở điểm TTSC-3 và tăng trở lại ở điểm TTSC-4.

Ở cùng một vị trí lấy mẫu, nhưng trong những khoảng thời gian khác nhau thì hàm lượng các kim loại cũng có sự thay đổi. Với Pb(II) chỉ có tại TTSC-3 ở 4 đợt lấy mẫu hàm lượng khá ổn định, còn tại các điểm lấy mẫu khác thì có sự dao động khá lớn. Cụ thể, tại TTSC-2 ở đợt lấy mẫu thứ nhất hàm lượng Pb(II) là 715,965 µg/g, sau thời gian 2 tháng tức là ở đợt lấy mẫu thứ 2, hàm lượng Pb(II) tăng lên 814,083 µg/g (tăng 98,118 µg/g). Sau đó, ở đợt lấy mẫu thứ 3 và thứ 4 thì hàm lượng Pb(II) lại giảm đáng kể, chỉ còn 683,856 µg/g (giảm 130,227 µg/g) so với đợt lấy mẫu thứ 2, tuy nhiên lại giảm không nhiều so với đợt lấy mẫu thứ nhất.

Với Cd(II), tại TTSC-3 và TTSC-4 hàm lượng tương đối ổn định giữa các đợt lấy mẫu, còn tại TTSC-1 và TTSC-2 hàm lượng giữa các đợt có sự thay đổi khá nhiều. Cụ thể như, tại TTSC-1 ở đợt lấy mẫu thứ nhất hàm lượng Cd(II) là 1,131 µg/g đến đợt lấy mẫu thứ 2 tăng lên gấp gần 2 lần là 2,085 µg/g, ở đợt 3 và đợt 4 giảm xuống còn 1,442 µg/g. Trong khi đó, hàm lượng Cu(II) và Zn(II) lại khá ổn định qua các đợt lấy mẫu khác nhau.

Trong cùng một đợt lấy mẫu, nhưng ở những vị trí lấy

mẫu khác nhau, hàm lượng các kim loại Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) cũng có sự khác nhau khá nhiều. Nhìn chung, qua 4 đợt lấy mẫu tổng hàm lượng các kim loại tại TTSC-2 và TTSC-4 luôn lớn nhất, tiếp theo là ở vị trí TTSC-3 và hàm lượng các kim loại thấp nhất tại điểm TTSC-1.

Sự khác nhau về hàm lượng các kim loại trong các mẫu trầm tích có thể là do lượng nước thải, tính chất nước thải và sự sa lắng của các kim loại ở những vị trí khác nhau trong những khoảng thời gian khác nhau là khác nhau.

IV. Kết luận

- Đã nghiên cứu được các điều kiện vô cơ hóa mẫu trầm tích với tác nhân vô cơ hóa là hỗn hợp HNO₃ và HCl theo tỷ lệ 1:3 về thể tích.

- Đã áp dụng các điều kiện tối ưu và quá trình phân tích xác định đồng thời hàm lượng của Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) đã xây dựng được phương pháp Von - Ampe hoà tan anốt [1] vào phân tích một số mẫu trầm tích lưu vực sông Cầu (khu vực thành phố Thái Nguyên) ở các vị trí khác nhau và những thời điểm khác nhau. Kết quả phân tích có độ lặp lại tốt và sai số nhỏ nằm trong phạm vi cho phép ■

Tài liệu tham khảo

- [1] Dương Thị Tú Anh, Cao Văn Hoàng (2012), "Nghiên cứu điều kiện tối ưu xác định đồng thời hàm lượng vết Zn(II), Cd (II), Pb (II) và Cu (II) bằng phương pháp Von - Ampe hòa tan anốt", Tạp chí Khoa học và công nghệ - Đại học Thái nguyên, tập 100, số 12, năm 2012, trang 117-122.
- [2] Lê Huy Bá (2009), "Nghiên cứu, xây dựng một số chỉ tiêu độc chất kim loại nặng (Pb, Cd, As, Hg) trong môi trường đất đối với cây trồng nông nghiệp", Tuyển tập các công trình nghiên cứu khoa học - Trường Đại học Công nghiệp Tp HCM.
- [3] Viện Thổ nhưỡng Nông hóa (1998), *Sổ tay phân tích đất - nước, phân bón và cây trồng*, Nhà xuất bản Nông nghiệp.
- [4] Eric P. Achterberg, Chalotter Braungardt (1999), "Stripping voltammetry for the determination of trace metal distribution in marine water", *Analytical Chimica Acta*, vol 400, pp: 381-397.
- [5] Paulo J.S., Melson R.S., (1997), *Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping volammetry*, *Talanta*, 44, pp: 185-188.
- [6] Rafael Pardo, Enrique Barrado, Lourdes Perez and Marisol Vega (1990), "Determination and speciation of heavy metals in sediments of the pisuerga river", *Water Research*, 24(3), pp. 373-379.
- [7] Rauret G, Rubio R, Lopez -Sanchez J.F and Casassas. E (1988), "Determination and speciation of copper and lead in sediments of a mediterranean river (river tenes, catalonia, spain)", *War Res*, 22(4), pp. 449-455.
- [8] Van Staden J.F., Matoetoe M.C. (2000), "Simultaneous determination of coppre, lead, cadmium and zinc using differential pulse anodic stripping volammetry in a flow system", *Analytical Chimica Acta*, vol.411, No 1-2, pp: 201-207.
- [9] Zhifeng Yang, YingWang, Zhenyao Shen, Junfeng Niu, Zhenwu Tang (2009), "Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China", *Journal of Hazardous Materials*, 166, pp. 1186-1194.