

# Xác định Crom trong mẫu sinh học bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa

Cao Thị Mai Hương

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Khoa Hóa học  
Luận văn ThS Chuyên ngành: Hóa Phân tích; Mã số: 60.44.29  
Người hướng dẫn: TS. Nguyễn Thị Kim Dung  
Năm bảo vệ: 2011

**Abstract:** Tổng quan các vấn đề lý luận cần nghiên cứu: Giới thiệu chung về nguyên tố Crom (Cr); Tính chất của Cr; Các phương pháp xác định Cr; Phương pháp xử lý mẫu phân tích. Tìm hiểu về đối tượng, mục tiêu nghiên cứu; Giới thiệu về kỹ thuật xử lý mẫu trong lò vi sóng; Giới thiệu về phương pháp quang phổ hấp thụ không ngọn lửa (GF-AAS). Khái quát về trang thiết bị, dụng cụ và hóa chất. Trình bày các kết quả nghiên cứu: Tối ưu hóa các điều kiện xác định Cr bằng phương pháp GF-AAS; Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phép đo; Khảo sát khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn; Tổng kết các điều kiện xác định Cr bằng phương pháp GF-AAS; Khảo sát điều kiện xử lý mẫu; Thực nghiệm đo phổ và tính toán kết quả

**Keywords:** Hóa học; Hóa phân tích; Phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa; Mẫu sinh học; Crom

## Content

### PHẦN I: MỞ ĐẦU

Tính cấp thiết của đề tài

Xã hội ngày một phát triển, nhu cầu của con người ngày càng cao. Sự tăng trưởng mạnh của nền kinh tế đã đưa nhu cầu của con người từ mong muốn “ăn no, mặc đủ” lên “ăn ngon, mặc đẹp”. Vì thế nhu cầu về thực phẩm sạch, đảm bảo sức khỏe đã trở thành nhu cầu thiết yếu, cấp bách và được xã hội quan tâm hàng đầu. Ở nước ta, sự bùng nổ dân số cùng với tốc độ đô thị hoá, công nghiệp hoá nhanh chóng đã tạo ra một sức ép lớn tới môi trường sống Việt Nam. Vấn đề vệ sinh an toàn thực phẩm đối với nông sản nhất là rau xanh đang được cả xã hội quan tâm.

Rau xanh là nguồn thực phẩm cần thiết và quan trọng không thể thiếu được trong mỗi bữa ăn hàng ngày, là nguồn cung cấp vitamin, khoáng chất, vi lượng, chất xơ, cho cơ thể con người không thể thay thế được. Ngoài ra, rau còn được dùng như một loại thuốc chữa các bệnh thông thường: nước rau má giúp giải nhiệt, rau ngải cứu giúp an thai, rau diếp cá dùng để hạ sốt, rau muống giúp cầm máu. Tuy nhiên, hiện nay nhiều khu vực trồng rau đang có nguy cơ bị ô nhiễm do chất thải của các nhà máy, xí nghiệp cùng với việc sử dụng phân bón một cách thiếu khoa học dẫn đến một số loại rau có thể bị nhiễm các kim loại nặng, có ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Các nguyên tố thuộc nhóm kim loại nặng như Cr, Pb, Cd gây độc hại đối với cơ thể con người tùy thuộc vào hàm lượng của chúng. Một số khác như Cu, Fe, Zn là những nguyên tố vi lượng cần thiết cho cơ thể con người. Tuy nhiên khi hàm lượng của chúng vượt quá ngưỡng cho phép chúng bắt đầu gây độc.

Thời gian gần đây, vấn đề rau sạch đang là vấn đề nóng bỏng được nhiều cơ quan môi trường và Xã hội quan tâm: Theo báo Lao Động số 288 Ngày 12/12/2008 thì Trung bình 33km<sup>2</sup> mới có 1 điểm bán rau an toàn. Theo Chi cục Bảo vệ thực vật Hà Nội, đến thời điểm này, sản lượng rau an toàn của toàn thành phố hàng năm chỉ đáp ứng được gần 14% nhu cầu rau xanh của người dân thủ đô. Như thế, việc điều tra, đánh giá chất lượng rau sạch trở nên vô cùng cấp thiết. Một trong các chỉ tiêu dùng để đánh giá độ an toàn của thực phẩm nói chung và rau sạch nói riêng là chỉ tiêu về hàm lượng các kim loại nặng.

Nhằm mục đích phục vụ sức khỏe con người và bảo vệ môi trường, nhằm đóng góp cho chương trình nhà nước về nghiên cứu và điều tra điều kiện dinh dưỡng của người Việt nam, trong bản luận văn này chúng tôi nghiên cứu việc sử dụng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa (GF-AAS) để phân tích (xác định) lượng vết crom trong mẫu sinh học.

Những điểm mới của luận văn:

1. Ứng dụng quy trình phân tích định lượng hàm lượng các kim loại nặng trong mẫu sinh học bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa.
2. Áp dụng các điều kiện xử lý và phân tích mẫu để xác định Cr trong mẫu chuẩn( mẫu của IAEA-CRM 359) và các mẫu thực tế, đánh giá hiệu suất thu hồi.
3. Sử dụng phương pháp toán học thống kê, nhận sự sai khác không có ý nghĩa.

Bố cục của luận văn:

Luận văn gồm 69 trang, 33 bảng biểu, 3 hình và 6 đồ thị và 62 tài liệu tham khảo. Bố cục của luận văn như sau:

Phần I: Mở đầu

Phần II: Nội dung luận văn

Chương 1- Tổng quan

Chương 2 - Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Chương 3 - Kết quả và Thảo luận

Phần III: Kết luận

Tài liệu tham khảo

## **PHẦN II: NỘI DUNG LUẬN VĂN**

Chương 1- Tổng quan

Chương 1 được trình bày trong 21 trang, trong đó giới thiệu tính chất chung của crom và các phương pháp xác định crom, độc tính của crom đối với con người và động thực vật, phương pháp xử lý mẫu phân tích.

Chương 2 - Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng và mục tiêu nghiên cứu

Rau xanh là nguồn thực phẩm cần thiết và quan trọng không thể thiếu được trong mỗi bữa ăn hàng ngày, là nguồn cung cấp vitamin, khoáng chất, vi lượng, chất xơ, ... không thể thay thế được cho cơ thể con người. Ngoài ra, rau còn được dùng như một loại thuốc chữa các bệnh thông thường: nước rau má giúp giải nhiệt, rau ngải cứu giúp an thai, rau diếp cá dùng để hạ sốt, rau muống giúp cầm máu. Nhưng hiện nay do nhiều nguyên nhân khác nhau mà chủ yếu là việc sử dụng phân bón hoá học, thuốc bảo vệ thực vật, thuốc trừ sâu, diệt cỏ, tưới rau bằng nước thải của các nhà máy, khu công nghiệp đã dẫn đến sự ô nhiễm nguồn đất, nguồn nước và bầu khí quyển. Do đó rau xanh có thể bị nhiễm một số kim loại nặng như Cr, Sb, Pb, Hg, Mn, As... và các vi sinh vật gây bệnh. Nếu con người sử dụng phải sẽ bị ngộ độc có thể gây ra những căn bệnh hiểm nghèo như ung thư sẽ dẫn đến tử vong.

Để đảm bảo an toàn thực phẩm thì việc kiểm tra đánh giá và khống chế hàm lượng các kim loại nặng trong sản phẩm là rất cần thiết. Nhằm đóng góp vào việc đánh giá chất lượng một loại thực phẩm, bảo vệ sức khỏe con người, trong nghiên cứu này, chúng tôi

nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích xác định hàm lượng một trong các kim loại độc hại trong mẫu rau, đó là crom(Cr) bằng phương pháp GF-AAS.

## 2.2 Nội dung nghiên cứu và phương pháp

### 2.2.1 Nội dung nghiên cứu:

- Khảo sát và chọn các điều kiện phân tích crom phù hợp như: vạch đo phổ nhạy của crom, khe đo của máy phổ hấp thụ nguyên tử, cường độ dòng đèn catot rỗng, nhiệt độ sấy mẫu, nhiệt độ tro hóa, luyện mẫu và nhiệt độ nguyên tử hóa mẫu.
- Nghiên cứu lựa chọn chất cải biến hóa học thích hợp để tạo nền ổn định quá trình tro hóa và nguyên tử hóa mẫu, loại trừ ảnh hưởng của nền mẫu với nguyên tố crom
- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến phép xác định crom bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa (GF-AAS).
- Khảo sát khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn.
- Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phép đo.
- Đánh giá sai số và độ lặp lại của phương pháp.
- Khảo sát điều kiện xử lý mẫu trong lò vi sóng.
- Ứng dụng phương pháp xác định crom trong một số mẫu thực.

### 2.2.2 Phương pháp nghiên cứu:

Khi nguyên tử tồn tại tự do ở thể khí và ở trạng thái cơ bản, nguyên tử không thu hay phát năng lượng. Song khi được kích thích bằng một chùm ánh sáng đơn sắc có năng lượng phù hợp, có bước sóng  $\lambda$  trùng với vạch phổ phát xạ đặc trưng của nguyên tố đó, thì chúng sẽ hấp thụ năng lượng của tia sáng và sinh ra phổ hấp thụ nguyên tử của nó.

Trên cơ sở sự xuất hiện của phổ hấp thụ nguyên tử, chúng ta thấy phổ hấp thụ nguyên tử chỉ được sinh ra khi nguyên tử tồn tại ở trạng thái khí tự do và ở mức năng lượng cơ bản. Vì thế, muốn thực hiện được phép đo phổ hấp thụ nguyên tử của một nguyên tố, cần thực hiện các quá trình sau:

- Chuyển mẫu phân tích từ trạng thái ban đầu (rắn, dung dịch) thành trạng thái hơi. Đó là quá trình hóa hơi mẫu.
- Nguyên tử hóa đám hơi đó, phân li các phân tử, tạo ra đám hơi nguyên tử tự do của các nguyên tố cần phân tích trong mẫu để chúng có khả năng hấp thụ bức xạ đơn sắc. Đám hơi

này là môi trường hấp thụ bức xạ sinh phổ AAS. Đây là giai đoạn quan trọng nhất và quyết định đến kết quả của phép đo AAS.

- Chiều chùm sáng có bước sóng phù hợp với nguyên tố cần phân tích vào đám hơi nguyên tử đó. Khi đó, nguyên tử cần xác định trong đám hơi đó sẽ hấp thụ bức xạ, tạo ra phổ hấp thụ của nó.

- Nhờ một hệ thống máy quang phổ, người ta thu toàn bộ chùm sáng sau khi đi qua môi trường hấp thụ, phân ly chúng thành phổ và chọn một vạch phổ nhạy của nguyên tố cần phân tích để hướng vào khe đo cường độ của nó. Cường độ đó chính là tín hiệu hấp thụ của vạch phổ hấp thụ nguyên tử.

### 2.3 Trang thiết bị, dụng cụ và hoá chất

Để phục vụ cho quá trình xử lý mẫu sinh học, chúng tôi sử dụng lò vi sóng Q45 Envioprep (Canada). Các thông số đặt vào lò có ba chế độ điều khiển theo công suất, theo chương trình nhiệt độ, theo chương trình áp suất với áp suất tối đa có thể đặt vào là 200psi, nhiệt độ tối đa là 2000C, công suất tối đa khuyến cáo là 80% công suất của máy (1500).

Để xác định lượng vết Cr bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa (GF-AAS), chúng tôi sử dụng hệ thống máy quang phổ hấp thụ và phát xạ nguyên tử Model AA 6800 (hãng Shimadzu, Nhật). Nguồn tạo tia đơn sắc là đèn catot rỗng (HCL), lấy mẫu tự động ASC-6100 (hãng Shimadzu, Nhật), khí trợ được dùng là khí Ar (tinh khiết 99,99%).

## Chương 3 - Kết quả và thảo luận

### 3.1. Tối ưu hóa các điều kiện xác định Crom bằng phương pháp GF-AAS

Đối với một quá trình phân tích muốn đạt kết quả tốt thì việc nghiên cứu tối ưu hóa các thông số đo phù hợp với phép phân tích định lượng một nguyên tố hóa học là một công việc hết sức cần thiết và quan trọng trong kỹ thuật AAS.

Qua khảo sát sơ bộ, chúng tôi chọn những điều kiện sau để tiến hành tối ưu hóa các thông số máy và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng:

Dung dịch Cr: 5,0 ppb trong HNO<sub>3</sub> 2%, chất cải biến hóa học (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,01% .

Thể tích mẫu hút mỗi lần: 20μl

Chế độ đo: đo độ hấp thụ quang tính theo chiều cao pic

#### 3.1.1. Khảo sát chọn vạch đo

Kết quả khảo sát cho thấy tại vạch phổ Cr 357,9nm có độ chính xác và độ lặp lại cao nhất. Do đó, chúng tôi chọn vạch đo phổ của Cr là 357,9nm làm vạch phân tích.

### 3.1.2. Khảo sát chọn cường độ dòng đèn catot rỗng (HCL)

Từ kết quả thực nghiệm ở bảng 3.2 cho thấy cường độ dòng đèn HCL bằng 10 mA (50% I<sub>max</sub>) cho kết quả độ nhạy và độ ổn định cao. Do đó, chúng tôi chọn cường độ dòng đèn HCL là 10mA.

### 3.1.3. Khảo sát chọn độ rộng khe đo (slit width)

Qua kết quả khảo sát trong bảng 3.3 cho thấy, với độ rộng khe đo là 0,5 nm thì độ hấp thụ quang của Cr là lớn và ổn định. Khi đó, 100% diện tích pic của Cr nằm trong khoảng xác định của khe đo. Do đó, chúng tôi chọn độ rộng khe đo là 0,5nm cho phép xác định Cr.

### 3.1.4. Khảo sát các điều kiện nguyên tử hoá mẫu

#### 3.1.4.1. Khảo sát nhiệt độ sấy

Bước 1: Nhiệt độ 1500C trong 20 giây, nhiệt độ tăng tuyến tính theo thời gian;

Bước 2: Nhiệt độ 2500C trong 10 giây, nhiệt độ tăng tuyến tính theo thời gian;

#### 3.1.4.2. Khảo sát nhiệt độ tro hoá luyện mẫu

Từ kết quả thực nghiệm, chúng tôi chọn nhiệt độ tro hoá của Cr là 8000C trong thời gian 20 giây, tốc độ tăng nhiệt độ là 2000C/giây

#### 3.1.4.3. Khảo sát nhiệt độ nguyên tử hoá mẫu

Dựa vào đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào nhiệt độ nguyên tử hóa của Cr, chúng tôi nhận thấy tại nhiệt độ 26000C, giá trị độ hấp thụ quang là lớn nhất. Do đó, chúng tôi chọn nhiệt độ nguyên tử hóa của Cr là 26000C trong thời gian 3 giây, tốc độ tăng nhiệt 20000C/s.

Ngoài ba giai đoạn chính trên còn có giai đoạn phụ: làm sạch và làm nguội cuvet. Mặc dù là giai đoạn phụ của chu trình nguyên tử hoá nhưng giai đoạn này lại rất cần cho việc đo mẫu tiếp theo để đảm bảo kết quả phân tích tốt cho tất cả các mẫu. Mục đích của giai đoạn này là loại hết các chất còn lại trong cuvet và đưa cuvet về nhiệt độ phòng để bơm mẫu kế tiếp. Chúng tôi chọn nhiệt độ làm sạch cuvet với Cr là 27000C trong thời gian 3 giây.

## 3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phép đo

### 3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của axit và nồng độ axit

Từ các kết quả thực nghiệm cho thấy, chúng ta có thể sử dụng axit HNO<sub>3</sub> 2% hoặc HCl 2% cho phép phân tích Cr, vì trong nền của các axit này, độ hấp thụ quang của Cr cao và

ổn định nhất. Tuy nhiên trong quá trình xử lý mẫu dùng axit HNO<sub>3</sub> để phá mẫu, vì vậy chúng tôi chọn axit HNO<sub>3</sub> 2% làm môi trường cho mẫu phân tích.

### 3.2.2. Khảo sát chất cải biến hoá học (chemical modifier)

Qua kết quả thực nghiệm cho thấy : nồng độ (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> phù hợp đối với Cr trong mẫu phân tích là 0,01%. Vì vậy, chúng tôi chọn (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,01% làm chất cải biến hóa học cho phép định lượng Cr.

### 3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của các cation và anion

Trong dung dịch phân tích, ngoài nguyên tố cần phân tích còn có nhiều nguyên tố khác tồn tại dưới dạng cation hay anion hòa tan. Các ion này có thể làm tăng, làm giảm hoặc cũng có thể không gây ảnh hưởng đến độ hấp thụ quang của Cr. Vì vậy, phải khảo sát từng cation, từng nhóm cation và nhóm anion, nếu có ảnh hưởng thì phải loại trừ. Kết quả khảo sát bán định lượng thành phần các nguyên tố có mặt trong một số mẫu rau bằng phương pháp ICP-MS.

Từ kết quả khảo sát trên, ta có giới hạn nồng độ không làm ảnh hưởng tới phép đo của các kim loại có trong mẫu.

### 3.3. Khảo sát khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn

Từ kết quả thực nghiệm chỉ ra trong bảng 3.21 và hình 3.5 cho thấy khoảng nồng độ tuyến tính của Cr là 1,0ppb - 12ppb. Do đó , khi phân tích mẫu thực tế nếu hàm lượng Cr nằm ngoài khoảng tuyến tính thì phải pha loãng hoặc làm giàu mẫu.

Từ kết quả khảo sát xác định khoảng tuyến tính trong hình 3.5, sử dụng phần mềm Origin 7.5, chúng tôi lập đường chuẩn và phương trình đường chuẩn của Cr. Kết quả được chỉ ra trong hình 3.6.

### 3.4 Tổng kết các điều kiện xác định crom bằng phương pháp đo GF- AAS

Qua các thực nghiệm đã khảo sát, chúng tôi đã chọn các điều kiện tối ưu để xác định Cr bằng phép đo GF-AAS bằng hệ thống máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Model AA 6800 như sau:

- Các thông số của thiết bị quang phổ:
  - Vạch phổ hấp thụ : 357,9nm;
  - Cường độ dòng đèn : 10mA
  - Độ rộng khe đo : 0,5nm;
  - Tốc độ dòng khí Ar : 0,1 lít/phút

- Các thông số của lò graphit:
- Nhiệt độ sấy mẫu:
  - Bước 1: 1500C trong 20 giây, nhiệt độ tăng tuyến tính theo thời gian;
  - Bước 2: 2500C trong 10 giây, nhiệt độ tăng tuyến tính theo thời gian;
- Nhiệt độ tro hóa: 8000C trong 20 giây, tốc độ 2000C/s;
- Nhiệt độ nguyên tử hóa: 26000C trong 3 giây, tốc độ 20000C/s;
- Nhiệt độ làm sạch cuvet: 27000C trong 3 giây.
- Môi trường cho mẫu : HNO<sub>3</sub> 2%;
- Chất cải biến hóa học : (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,01%;
- Lượng mẫu đưa vào lò graphit : 20μl.
- Khoảng tuyến tính Cr: 1,0ppb - 12ppb.
- Giới hạn phát hiện Cr: 0,3ppb.
- Giới hạn định lượng Cr: 0,9ppb.

### 3.5. Đánh giá hiệu suất thu hồi dùng mẫu chuẩn

Bên cạnh việc đánh giá hiệu suất thu hồi thông qua phương pháp thêm chuẩn, chúng tôi dùng mẫu chuẩn IAEA-CRM 359 có nền mẫu tương tự mẫu nghiên cứu (lá bắp cải) và có thành phần mẫu xác định để đánh giá hiệu suất thu hồi của quá trình xử lý và phân tích mẫu.

Từ kết quả của hiệu suất thu hồi Cr bằng mẫu chuẩn khi tính trên đường chuẩn lớn hơn 95%, kết quả này tương tự khi tính theo hiệu suất thu hồi Cr lượng thêm chuẩn. Do đó, phương pháp GF-AAS phù hợp để xác định lượng vết Cr trong các mẫu rau xanh.

### 3.6. So sánh phương pháp GF - AAS và phương pháp ICP-MS

Đối với năm mẫu phân tích, hai giá trị trung bình đều không khác nhau. Vậy hai phương pháp GF-AAS và ICP-MS khác nhau không có ý nghĩa thống kê. Điều này xác nhận quy trình phân tích đã nêu ra là hợp lý.

### 3.7. Ứng dụng phương pháp phân tích mẫu thực tế:

Rau xanh: mẫu rau được lấy ở một số vùng ở Hà Nội gần khu công nghiệp, mà theo khảo sát của chúng tôi người dân thường lấy nước thải chảy qua cống, rãnh để tưới cho rau. Mẫu sau khi lấy về phân loại, rửa sạch, để khô ngoài không khí, phân thân rễ (“rau già” ) và phần ngọn rau làm thức ăn (“rau non”) để riêng.



Mẫu rau sau khi đã để khô ngoài không khí, đem sấy khô ở 500C, trong thời gian từ 4 đến 5 giờ, rồi nghiền thành bột mịn. Hàm lượng nước trong rau chiếm 87,8%.

Mẫu thân rễ (“rau già”) cũng đem sấy khô ở 500C, nghiền thành bột mịn. Hàm lượng nước trong phần này chiếm 83,6%.

Các mẫu phân tích sau khi sấy khô ở 500C được bảo quản trong bình hút ẩm

Từ những kết quả phân tích bằng phương pháp GF-AAS sử dụng kỹ thuật đường chuẩn, kỹ thuật thêm chuẩn và có tham khảo các kết quả thu được bằng phương pháp ICP-MS, chúng tôi thu được hàm lượng Cr trong các mẫu rau :

Lá bắp cải non:  $295 \pm 6,7(\mu\text{g}/\text{kg})$

Lá bắp cải xanh:  $456,3 \pm 10,3(\mu\text{g}/\text{kg})$

Rau cần:  $501,3 \pm 20,9(\mu\text{g}/\text{kg})$

Rau cải xoong:  $695,0 \pm 25,6(\mu\text{g}/\text{kg})$

Rau ngô:  $413,8 \pm 7,5(\mu\text{g}/\text{kg})$

Rau cải cúc (phần non):  $175,0 \pm 2,8(\mu\text{g}/\text{kg})$

Rau cải cúc (phần già: Thân và Rễ):  $276,3 \pm 3,1(\mu\text{g}/\text{kg})$

Rau muống (phần non):  $260,0 \pm 5,6(\mu\text{g}/\text{kg})$

Rau muống (phần già):  $312,5 \pm 2,5 (\mu\text{g}/\text{kg})$

Hàm lượng Cr trong các mẫu rau đều nhỏ hơn giới hạn cho phép là  $1300\mu\text{g}/\text{kg}$  .

### **PHẦN III: KẾT LUẬN**

Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm đã nghiên cứu để xác định crom trong mẫu sinh học nói chung và mẫu rau nói riêng bằng kỹ thuật phân tích GF- AAS, chúng tôi đã thu được kết quả sau:

1. Các điều kiện xác định crom bằng phương pháp GF-AAS: với bước sóng tối ưu là 357,9nm; độ rộng khe đo: 0,5nm; nhiệt độ sấy mẫu:  $t_1 = 1500\text{C}$  trong thời gian 20 giây;  $t_2 = 2500\text{C}$  trong 10s; nhiệt độ tro hóa:  $8000\text{C}$  trong 20 giây; nhiệt độ nguyên tử hóa mẫu:  $26000\text{C}$  trong 3 giây; nhiệt độ làm sạch cuvet :  $27000\text{C}$  trong 3 giây; môi trường cho mẫu :  $\text{HNO}_3$  2%; Chất cải biến hóa học :  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  0,01%; lượng mẫu đưa vào lò graphit : 20 $\mu\text{l}$ .

2. Khảo sát khoảng tuyến tính Cr là : 2,0ppb - 12ppb, giới hạn phát hiện Cr: 0,3ppb, giới hạn định lượng Cr: 0,9ppb.

3. Chọn được điều kiện phù hợp để xử lý mẫu rau trong lò vi sóng : với công suất của máy (750), trong thời gian 9 phút:  $t_1=3$  phút, dừng,  $t_2=3$  phút, dừng,  $t_3=3$  phút.

4. Hiệu suất thu hồi của quá trình xử lý và phân tích mẫu của hai phương pháp thêm chuẩn và bằng mẫu chuẩn có kết quả tương đương nhau là 97%.

5. Dựa trên các kết quả thực nghiệm, đã tiến hành phân tích một số mẫu thực cho kết quả như sau :

- Rau bắp cải non :  $295 \pm 6,7(\mu\text{g}/\text{kg})$
- Rau bắp cải xanh :  $456,3 \pm 10,3(\mu\text{g}/\text{kg})$
- Rau cần :  $501,3 \pm 20,9(\mu\text{g}/\text{kg})$
- Rau cải xoong :  $695,0 \pm 25,6(\mu\text{g}/\text{kg})$
- Rau ngổ :  $413,8 \pm 7,5(\mu\text{g}/\text{kg})$
- Rau cải cúc :  $175,0 \pm 2,8(\mu\text{g}/\text{kg})$
- Rễ rau cải cúc :  $276,3 \pm 3,1(\mu\text{g}/\text{kg})$
- Rau muống phân non :  $260,0 \pm 5,6(\mu\text{g}/\text{kg})$
- Rau muống phân già :  $312,5 \pm 2,5(\mu\text{g}/\text{kg})$

Với quy trình phân tích đã đề ra, chúng tôi nhận thấy phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa (GF-AAS) là một kỹ thuật phù hợp để xác định hàm lượng vết kim loại Cr trong các mẫu rau dùng làm thực phẩm. Kết quả thu được đáng tin cậy và sai số nằm trong giới hạn cho phép (sai số nhỏ hơn 15%).

## References

Tiếng việt

1. Lê Lan Anh, Lê Trường Giang, Đỗ Việt Anh và Vũ Đức Lợi (1998), Phân tích kim loại nặng Cr, Cd, Pb trong lương thực, thực phẩm bằng phương pháp von - ampe hòa tan trên điện cực màng thủy ngân, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh Học, tập 3, số 2.
2. Lê Lan Anh, Vũ Đức Lợi, Trịnh Anh Đức, Nguyễn Thị Hương Giang, Nguyễn Thị Minh Lợi (2010), Nghiên cứu phân tích dạng Cr, Cd, Pb trong đất trồng trọt, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, tập 15, số 3

3. Dương Thị Tú Anh, Trịnh Xuân Gián, Tống Thị Thanh Thủy (2010), Nghiên cứu xác định một số dạng tồn tại của crôm trong nước bằng phương pháp von - ampe hòa tan, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, tập 15, số 4, tr 25-29.
4. Nguyễn Văn Can (1962), Phòng bệnh hóa chất, Nhà xuất bản Y học.
5. Trịnh Văn Dân (2001), Khóa Luận tốt nghiệp, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
6. Lê Thị Khánh Dư (2007), Khóa Luận tốt nghiệp, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
7. Nguyễn Thị Hồng Hạnh (2006), Khóa luận tốt nghiệp, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
8. Phan Diệu Hằng (2001), Khóa luận tốt nghiệp, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
9. Nguyễn Thị Thanh Hoa (2005), Luận văn thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
10. Trần Tứ Hiếu, Từ Vọng Nghi, Nguyễn Văn Ri và Nguyễn Xuân Trung (2007), Hóa học phân tích - phần 2: các phương pháp phân tích công cụ, nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
11. Phạm Thị Xuân Lan (1979), Khóa luận tốt nghiệp, Đại học Tổng hợp Hà Nội.
12. Phạm Luận (2001), Giáo Trình cơ sở của các kỹ thuật xử lý mẫu phân tích - Phần I, phần II, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
13. Phạm Luận (2002), Cơ sở lý thuyết của phương pháp phân tích phổ khối lượng nguyên tử, phép đo phổ ICP-MS, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
14. Phạm Luận (2003), Phương pháp phân tích phổ nguyên tử, nhà sản xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
15. Nguyễn Văn Ly, Ngô Huy Du, Trần Tứ Hiếu (2010), Nghiên cứu xác định Cr(VI) bằng phương pháp trắc quang -động học xúc tác, Tạp chí phân tích Hóa, Lý, Sinh học, tập 15, số3, tr 42-47.
16. Lê Thị Thanh Mai (1998), Khóa luận tốt nghiệp, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên - Đại học Quốc Gia Hà Nội.
17. Từ Vọng Nghi (2001), Hóa học phân tích - Cơ sở lý thuyết các phương pháp hóa học phân tích, nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
18. Hoàng Nhâm (2003), Hóa học vô cơ - Tập hai, Tập ba nhà xuất bản Giáo Dục.
19. Trần Ngọc Quang (1994), Khóa luận tốt nghiệp, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.

20. Nguyễn Phương Thanh (2007), Khóa luận tốt nghiệp, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
21. Lê Ngọc Tú (2006), Độc tố và an toàn thực phẩm, nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
22. Thành Trinh Thục, Nguyễn Xuân Lăng, Bùi Mai Hương, Nguyễn Đoàn Huy và Nguyễn Như Tùng (2007), Ứng dụng phương pháp cực phổ xác định một số kim loại nặng trong một số loại thực phẩm và trong đất trồng, Bộ Công nghiệp - Vụ Khoa học Công nghệ, thông tin khoa học Công nghệ, [www.ips.gov.vn](http://www.ips.gov.vn).
23. Tạ Thị Thảo (2006), Bài giảng chuyên đề thống kê trong hóa phân tích (statistics for Analytical chemistry), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.
24. Nguyễn Văn Ri và Tạ Thị Thảo (2003), Thực tập hóa học phân tích - phần I: Phân tích định lượng hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên - Đại học Quốc Gia Hà Nội.

#### Tiếng Anh

25. Alan H. Stern, Natalie C.G. Freeman, Patricia Pleban, Robert R. Boesch, Thomas Wainman, Timothy Howell, Saul I. Shupack, Branden B. Johnson, Paul J. Liroy (1992), Residential exposure to chromium waste—urine biological monitoring in conjunction with environmental exposure monitoring, *Environmental Research*, Volume 58, Issues 1-2, Pages 147-162 .
26. Angeline M.Stoyanova (2004), “Determination of Chromium Cr(VI) by a Catalytic Spectrometric Method in the persence of p-Aminobenzoic acid”, *Turk Jbiochem*, 29(2),p.104-207.
27. Chemical Abstract, Vol.127, 1997, 282-295.
28. Chu-Fang Wang, Ching-Jer Chin, Shen-Kay Luo, Lee-Chung Men (1999), Determination of chromium in airborne particulate matter by high resolution and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, Volume 389, Issues 1-3, Pages 257-266..
29. Claude Veillon (1989), Analytical chemistry of chromium, *Science of The Total Environment*, Volume 86, Issues 1-2, Pages 65-68.
30. El bieta Skrzydlewska, Maria Balcerzak, Frank Vanhaecke (2003), Determination of chromium, cadmium and lead in food-packaging materials by axial inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry , *Analytica Chimica Acta*, Volume 479, Issue 2, Pages 191-202.
31. E. Lendinez, M. L. Lorenzo, C. Cabrera, M. C. López (2001), Chromium in basic foods of the Spanish diet: seafood, cereals, vegetables, olive oils and dairy products, *The Science of The Total Environment*, Volume 278, Issues 1-3, Pages 183-189.
32. Elene P. Nardi, Fábio S. Evangelista, Luciano Tormen, Tatiana D. Saint´Pierre, Adilson J. Curtius, Samuel S. de Souza, Fernando Barbosa Jr (2009), The use of inductively coupled plasma

mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples, *Food Chemistry*, Volume 112, Issue 3, Pages 727-732.

33. F. Hesford, Marianne Böhre (1978), Determination of chromium sesquioxide in faeces by a spectrophotometric method, *Clinica Chimica Acta*, Volume 82, Issue 3, Pages 225-22.

34. Filik H, Dogutan M, A pak R(2003), “ Speciation analysis of chromium by separation on a 5-palmitoyl oxine-fuctionalized XDA-2 resin and spectrophotometric determination with diphenyl carbazide”. *Anal.Biona.chem*, 376(6); p.928-33.

35. Francesco Cubadda, Silvana Giovannangeli, Francesca Iosi, Andrea Raggi, Paolo Stacchini (2003), Chromium determination in foods by quadrupole inductively coupled plasma–mass spectrometry with ultrasonic nebulization, *Food Chemistry*, Volume 81, Issue 3, Pages 463-468.

36. Francesco Cubadda, Andrea Raggi (2005), Determination of cadmium, lead, iron, nickel and chromium in selected food matrices by plasma spectrometric techniques, *Microchemical Journal*, Volume 79, Issues 1-2, Pages 91-96.

37. Francisco Laborda, María P. Górriz, Eduardo Bolea, Juan R. Castillo (2006), Mathematical correction for polyatomic interferences in the speciation of chromium by liquid chromatography–inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 61, Issue 4, Pages 433-437.

38. J.C Amiard, A Pineau, H.L Boiteau, C Metayer, C Amiard-Triquet (1987), Application de la spectrometrie d'absorption atomique zeeman aux dosages de huit elements traces (Ag, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb et Se) dans des matrices biologiques solides, *Water Research*, Volume 21, Issue 6, Pages 693-697.

39. J. Medina, F. Hernandez, A. Pastor, J. B. Beferull, J. C. Barbera (1986), Determination of mercury, cadmium, chromium and lead in marine organisms by flameless atomic absorption spectrophotometry, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 17, Issue 1, Pages 41-44.

40. Joanna Shaofen Wang and Kong Hwa Chiu (2004), “ Simultaneous Extraction of Cr(III) and Cr(VI) with Dithiocarbamate Reagent Followed by HPLC separation for chromium speciation”, *Analytical Sciences*, Vol.20, p 841-846.

41. Keneth R. Neubauer, Wihad M. Reuter, Pamela A. Perrone (2005), “ Simultaneous Arsenic and Chromium speciation by HPLC/ICP-MS in environmental water”, *Perkin Elmer Life and Analytical Sciences*.

42. Khakhathi L. Mandiwana, Niko (2006), Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of total and hexavalent chromium in atmospheric aerosols, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 136, Issue 2, Pages 379-382.

43. Marcuccar R., Whiteman J., P and suder B.J (1982), Interaction of heavy metal with chitin and chitosan, *J.Appl.polymer.Sci.*, 27, 4827-4837.
44. Marcos A. Bezerra, Walter N.L. dos Santos, Valfredo A. Lemos, Maria das Graças A. Korn, Sérgio L.C. Ferreira (2007), On-line system for preconcentration and determination of metals in vegetables by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 148, Issues 1-2, Pages 334-339.
45. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (1985), Survey of aluminium, antimony, chromium, cobalt, indium, nickel, thallium and tin in food. 15. Report of the Steering Group on Food Surveillances; The Working Party on the Monitoring of Foodstuffs for Heavy Metals.London, Her Majesty's Stationery Office.
46. M. Esteban, C. Ariño, I. Ruisánchez, M.S. Larrechi, F.X. Rius(1994), Expert system for the voltammetric determination of trace metals: Part IV. Methods for speciation of chromium and arsenic, *Analytica Chimica Acta*, Volume 285, Issues 1-2, Pages 193-208.
47. M. J. Lagarda, V. Alonso de Armiño, R. Farré (1991), The use of direct determination of chromium in human urine by electrothermal atomic absorption spectrometry in diabetic patient, *Journal of Pharmaceutical and Biomedica, Analysis*, Volume 9, Issue 2, Pages 191-194.
48. Muhammad Farooq, Farooq Anwar, Umer Rashid (2008), Appraisal of heavy metal contents in different vegetables grown in the vicinity of an industrial area, *Pak. J. Bot.*, 40(5): 2099-2106.
49. M.V.Balasama Krishna, K.Chandrasekaran (2005), Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water using immobilized moss and determination by ICP-MS. *Talanta* 65, 133-143.
50. M.teresa Siles Cordero, Elisa I.Vereda Alonso, Amparo Garcia de Torres and Jose M.Cano Pavon (2004), “ Development of a new system for the speciation of chromium in natural waters and human urine samples by combining ion exchange and ETA-AAS” *Journal of Analytical Atomic spectrometry*, 19(3), 398-403.
51. Peter Heitland and Helmut D.Koster (2006), Biomonitoring of 30 trace elements in urine of children and adults by ICP-MS, *Clinica Chimica Acta*, volume 365, Issues 1-2, pp.310-318.
52. Po-Chien Li, Shih-Jen Jiang (2003), Electrothermal vaporization inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of Cr, Cu, Cd, Hg and Pb in rice flour, *Analytica Chimica Acta*, Volume 495, Issues 1-2, Pages 143-150.
53. S. D’Illo, F. Petrucci, M. D’Amato, M. Di Gregorio, O. Senofonte, N. Violante (2008), Method validation for determination of arsenic, cadmium, chromium and lead in milk by means of dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, Volume 624, Issue 1, Pages 59-67.

54. S. P. Quináia, J. A. Nóbrega (1999), Direct determination of chromium in gelatine by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, *Food Chemistry*, Volume 64, Issue 3, Pages 429-433.
55. R Farré, M J Lagarda (2003), CHROMIUM | Properties and Determination, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Pages 1301-1307.
56. S. D'Ilio, F. Petrucci, M. D'Amato, M. Di Gregorio, O. Senofonte, N. Violante (2008), Method validation for determination of arsenic, cadmium, chromium and lead in milk by means of dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, Volume 624, Issue 1, Pages 59-67.
57. U. Tinggi, C. Reilly, C. Patterson(1997), Determination of manganese and chromium in foods by atomic absorption spectrometry after wet digestion, *Food Chemistry* Volume 60, Issue 1, Pages 123-128.
58. Vincent Dufailly, Laurent Noël, Thierry Guérin (2006), Determination of chromium, iron and selenium in foodstuffs of animal origin by collision cell technology, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), after closed vessel microwave digestion, *Analytica Chimica Acta*, Volume 565, Issue 2, Pages 214-221.
59. Y. Martínez-Bravo, A. F. Roig-Navarro, F. J. López, F. Hernández (2001), Multielemental determination of arsenic, selenium and chromium(VI) species in water by high-performance liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry , *Journal of Chromatography A*, Volume 926, Issue 2, Pages 265-274 .
60. Yoanna Shaofen Wang and Kong Hwa Chiu (2004), “ Simultaneous Extraction of Cr(III) and Cr(VI) with Dithiocarbamate Reagent Followed by HPLC separation for chromium speciation”, *Analytical Sciences*, Vol.20, p 841-846.
61. Wei Wei Zhu, Nian Bing Li, Hong Qun Luo ( 2007), Simultaneous determination of chromium(III) and cadmium(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry on a stannum film electrode, *Talanta*, Volume 72, Issue 5, Pages 1733-1737..
62. Wu Y, Hu B, Peng T, Jiang Z. (2001), “ In-situ separation of chromium(III) and chromium(VI) and sequential ETV-ICP-AES determination using acetylacetone and PTFE as chemical modifiers”. *Frisenius J Anal Chem*, 307(7):904-8.