

Phương pháp động học xúc tác phức xác định hàm lượng vết mangan trong nước

Complex Catalytic-Kinetic Method for Determination of Trace Amounts of Manganeses in Water

Vũ Anh Tuấn*, Nguyễn Văn Xuyên

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 20-6-2016; chấp nhận đăng: 28-02-2017

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, một phương pháp động học trắc quang mới được phát triển để xác định hàm lượng mangan sử dụng indigocamin (Ind) làm chất màu. Phương pháp này đơn giản, nhanh, độ nhạy cao và độ chọn lọc cao cho việc xác định hàm lượng vết ion mangan trong nước. Phản ứng oxy hóa Ind bằng H_2O_2 được xúc tác bởi phức giữa Mn^{2+} với acrylamit (Acry) được theo dõi bằng sự giảm độ hấp thụ của hệ $H_2O-Mn^{2+}-Acry-Ind-H_2O_2$ (I). Thời gian cố định (15s) và bước sóng λ_{max} (612 nm) được sử dụng. Giới hạn phát hiện của phương pháp là $1 \times 10^{-9} M$. Độ lệch chuẩn tương đối là 11,14%, sai số tương đối là 2,27%, và hiệu suất thu hồi là 102,72% đối với nồng độ dung dịch chuẩn 0,022 mg/L. Đường chuẩn tương ứng với các khoảng nồng độ $10^{-9}-10^{-8}$; $10^{-8}-10^{-7}$; và $10^{-7}-10^{-6} M$ thu được với hệ số hồi quy tuyến tính $R^2 > 0,99$. Phương pháp này được áp dụng để xác định mangan trong nước uống trên địa bàn Hà Nội và kết quả phù hợp với phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

Từ khóa: Động học xúc tác, phân tích vết, mangan, xúc tác phức, Indigocamin

Abstract

In this study, a new kinetic spectrophotometric method was developed to determine manganese using Indigo carmine (Ind) as a color reagent. This method is simple, rapid, sensitive and selective for the determination of trace amount of manganese ion in water. The oxidation reaction of Ind by H_2O_2 catalyzed by complex of Mn^{2+} with acrylamide (Acry) was monitored spectrophotometrically by measuring the decrease in absorbance of the system $H_2O-Mn^{2+}-Acry-Ind-H_2O_2$ (I). The fixed time (15s) and λ_{max} (612 nm) were used. The limit of detection was $1 \times 10^{-9} M$. The relative standard deviation was 11.14% ($n=7$), relative error was 2.27 %, and the recovery was satisfactory (102.72%) for the determination of 0.022 mg/L. Three linear calibration curves, corresponding to concentration ranges of $10^{-9}-10^{-8}$; $10^{-8}-10^{-7}$; and $10^{-7}-10^{-6} M$, were obtained with linear regression coefficient $R^2 > 0.99$. The method was applied to determination of manganese in drinking water in Hanoi, these results were compatible with atomic absorption spectrometry (AAS).

Keywords: Catalytic-kinetic, Trace analysis, Manganese, Complex catalyst, Indigo carmine

1. Mở đầu

Sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp dẫn đến môi trường ngày càng ô nhiễm. Không chỉ có không khí và đất bị ô nhiễm, các nguồn nước cũng không còn trong lành nữa. Ngoài bị ô nhiễm bởi các chất bẩn và hóa chất độc hại, các kim loại nặng như Pb, Cd, Hg, Mn... cũng là yếu tố chính gây ô nhiễm môi trường [1].

Trong các kim loại nặng, Mn là kim loại màu trắng xám, được tìm thấy rất nhiều trong tự nhiên, từ môi trường đất, nước đến không khí. Tùy từng môi trường khác nhau mà chúng tồn tại dưới các dạng khác nhau. Riêng trong nước, mangan tồn tại dưới dạng ion (Mn^{2+}) [2]. Các nguồn phát sinh mangan vào môi trường có thể kể đến sự đốt cháy của các nhiên liệu hóa thạch (than đá và dầu mỏ), các ngành

khai khoáng quặng, và luyện kim [3]. Mangan có thể ảnh hưởng đến hệ thần kinh bởi gây ra các độc tố hình thành hội chứng mangan với các triệu chứng gần như tương tự hội chứng Parkinson. Nếu sử dụng nguồn nước nhiễm mangan trong thời gian dài sẽ làm giảm khả năng ngôn ngữ, giảm trí nhớ, giảm khả năng vận động liên quan đến tay mà mắt [4]. Do đó việc phân tích mangan trong nước để đánh giá mức độ ô nhiễm là rất cần thiết đối với công nghiệp, môi trường và xã hội.

Nhờ sự phát triển của khoa học và kỹ thuật, có nhiều phương pháp để phân tích hàm lượng mangan trong nước nồng độ cỡ ppm như phương pháp phổ phát xạ nguyên tử cảm ứng cao tần (ICP-AES) [5], phương pháp cảm ứng cao tần khối phổ phân giải cao ICP-MS [6], phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (AAS) [7] hay von-ampe [8]. Nhưng nhược điểm của các phương pháp nói trên là phải cần đầu tư nhiều thiết bị máy móc đắt tiền. Yêu cầu của các phòng thí nghiệm hiện nay đòi hỏi phải có những phương pháp phân

* Địa chỉ liên hệ: (+84) 912911902
Email: tuan.vuanh@hust.edu.vn

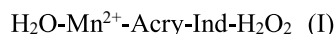
tích có độ nhạy cao, độ chính xác cao, giới hạn phát hiện tốt, chọn lọc và ít yếu tố ảnh hưởng nhưng ngược lại phải đòi hỏi chi phí thấp. Phương pháp đo quang thông thường dựa vào tính chất tạo phức chất giữa ion kim loại và các ligand hữu cơ được ứng dụng rộng rãi trong tình hình kinh tế hiện nay, tuy vậy nhược điểm của phương pháp là độ nhạy còn hạn chế, đôi khi chưa đủ đáp ứng nhu cầu của thực tế.

Một trong những phương pháp tăng cường độ nhạy của phép đo là đưa chất cần phân tích vào một hệ xúc tác nào đó. Người ta chọn những hệ xúc tác có tính ổn định, hoạt tính và độ chọn lọc cao để ứng dụng cho mục đích phân tích vi lượng các ion kim loại. Nồng độ của chất xúc tác ảnh hưởng trực tiếp đến động học của phản ứng. Thời gian gần đây có rất nhiều công trình nghiên cứu xác định hàm lượng kim loại nặng theo phương pháp động học xúc tác như xác định lượng vết Pb dựa trên sự khử thionin xanh [9], xác định lượng vết Mo bằng phản ứng khử Nile xanh [10], xác định Hg trong nước dựa trên sự xúc tác cho phản ứng giữa $[Ru(CN)_6]$ và muối nitrosol-R [11]. Bên cạnh đó phương pháp này còn được dùng để xác định lượng vết các phân tử và ion phi kim (NO_2^- , S^{2-} , HCHO, I_2) [12-15]. Theo các công trình công bố trước, nếu chúng ta có thể đưa kim loại vào dạng xúc phức cùng với H_2O_2 tạo ra các gốc tự do $OH\cdot$ thì tốc độ phản ứng oxy hóa chất màu và độ nhạy tăng lên rất nhiều lần [16,17].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu quy trình phân tích lượng vết Mn^{2+} trong nước bằng phương pháp động học xúc tác phức. Khảo sát ảnh hưởng của các ion kim loại khác nhau trong hệ xúc tác. Xây dựng đường chuẩn và xác định hàm lượng Mn^{2+} trong nước và ứng dụng phân tích các mẫu nước trên địa bàn Hà Nội.

2. Thực nghiệm

Trong công trình nghiên cứu trước [16,17], chúng tôi đã giới thiệu về động học và cơ chế của phản ứng oxy hoá chất màu indigocamin (Ind) bằng H_2O_2 dưới tác dụng của xúc tác phức được tạo thành từ Mn^{2+} với acrylamit (Acry) trong hệ



Trong báo cáo này, kết quả nghiên cứu của hệ (I) được ứng dụng vào việc phân tích lượng vết Mn^{2+} theo phương pháp động học xúc tác dựa vào mối quan hệ tốc độ phản ứng oxy hoá Indigocamin phụ thuộc vào nồng độ đầu của $[Mn^{2+}]_0$, Công thức để tính tốc độ phản ứng như sau:

$$W^{Ind} = \frac{\Delta A_{612}^{Ind}}{\epsilon \times L \times \Delta t} \quad (M.l^{-1}.s^{-1}) \quad (1)$$

ΔA_{612}^{Ind} : Biến thiên độ hấp thụ quang của Ind tại bước sóng $\lambda_{max} = 612$ nm trong khoảng thời gian Δt

(giây)

L: Bề dày cuvet (cm)

ϵ : Hệ số hấp thụ phân tử ($1,02.10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) [18]

Các điều kiện tối ưu cho tốc độ phản ứng oxy hóa Indigocamin của hệ như sau đã được khảo sát trong nghiên cứu trước [16,17], pH = 10,5; $\beta = \frac{[Acry]_0}{[Mn^{2+}]_0} = 70$; $[Ind]_0 = 1,5.10^{-4}M$; $[H_2O_2]_0 = 10^{-2}M$. Chúng tôi điều chỉnh pH của dung dịch bằng dung dịch NaOH và HClO₄. Việc điều chỉnh tiến hành sau khi thêm (Ind). Dung dịch được khuấy trộn và giá trị pH được đo trên máy đo KEM AT-500N. Phổ hấp thụ electron phân tử của Ind được ghi trên máy UV-VIS 8453 của hãng Agilent. Các khảo sát được tiến hành bằng cách đo độ hấp thụ quang của Ind trong dung dịch ở bước sóng $\lambda_{max} = 612$ nm [17]. Mỗi thí nghiệm đều được tiến hành 3 lần để lấy giá trị trung bình. Nồng độ mangan trong các mẫu nước trên địa bàn Hà Nội được xác định theo phương pháp động học xúc tác và được so sánh với kết quả phân tích theo phương pháp hấp thụ nguyên tử lò graphite thuộc trung tâm phân tích môi trường, đại học Bách Khoa Hà Nội (AA800/Perkin Elmer).

Để đánh giá sai số và độ lặp lại của phép đo chúng tôi sử dụng các công thức được tham khảo trong tài liệu công bố trước như sau [19]:

Sai số tương đối được tính theo công thức:

$$\%x_{tb} = \frac{|(x_i - x_{ch})|}{x_{ch}} \times 100$$

Độ lặp lại phép đo tính theo công thức:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_1^i (x_i - x_{tb})^2}{(n-1)}}$$

$$RSD = 100 \times \frac{SD}{x_{tb}}$$

Trong đó:

$\% x_{tb}$: Sai số tương đối trung bình giữa các lần thử nghiệm (%)

SD: Độ lệch chuẩn

RSD: Độ lệch tương đối (%)

x_{tb} : Giá trị trung bình của mẫu thử nghiệm

x_{ch} : Giá trị mẫu chuẩn tham chiếu được chấp nhận là đúng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát ảnh hưởng sự có mặt của các kim loại khác nhau đến W^{Ind} trong hệ:

$H_2O-Me^{2+}-Acry-Ind-H_2O_2$ (II).

Sau khi nghiên cứu động học và cơ chế của phản ứng oxy hoá chất màu Indigocamin bằng H_2O_2 dưới tác dụng của xúc tác phức của Mn^{2+} với Acry trong hệ (I). Chúng tôi sử dụng kết quả đó vào việc

phân tích lượng vết Mn^{2+} theo phương pháp động học xúc tác. Trước khi tiến hành phân tích cần kiểm tra sự có mặt của các kim loại khác trong hệ (II) có ảnh hưởng đến kết quả phân tích không. Vì vậy chúng tôi khảo sát ảnh hưởng nồng độ đầu của ion kim loại $[Me^{2+}]_0$ đến tốc độ oxy hoá Ind (W^{Ind}).

Các điều kiện tiến hành như sau: $pH = 10,5$; $[Ind]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} M$; $[H_2O_2]_0 = 10^{-2} M$; $\beta = \frac{[Acry]_0}{[Mn^{2+}]_0} = 70$

$[Me^{2+}]_0 = [Mn^{2+}]_0 = [Co^{2+}]_0 = [Ni^{2+}]_0 = [Cu^{2+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-6} M$.

Để tính W^{Ind} , cần phải xác định A_{612}^{Ind} biến thiên theo thời gian t (s) phụ thuộc vào sự có mặt của từng ion kim loại trong hệ (II) theo thứ tự: $Me^{2+} = Mn^{2+}; Co^{2+}; Ni^{2+}; Cu^{2+}; Fe^{2+}$. Kết quả được trình bày trên bảng 1.

Từ bảng 1, chúng tôi chọn ΔA_{612}^{Ind} ứng với $\Delta t = 15(s)$ và tính tốc độ phản ứng theo công thức 1, Tốc độ phản ứng W^{Ind} phụ thuộc vào sự có mặt của mỗi ion kim loại Me^{2+} trong hệ (II) được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 1. Sự biến thiên độ hấp thụ quang (A_{612}^{Ind}) theo thời gian (s) phụ thuộc vào sự có mặt của các ion kim loại ($Me^{2+} = Mn^{2+}; Co^{2+}; Ni^{2+}; Cu^{2+}; Fe^{2+}$) trong hệ (II)

t (s)	ΔA_{612}^{Ind}				
	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}
0	2,224	2,224	2,224	2,224	2,224
15	1,590	2,191	2,177	2,205	2,211
30	1,328	2,136	2,121	2,162	2,175
45	1,149	2,087	2,068	2,124	2,155
60	1,004	2,047	2,024	2,084	2,126
75	0,916	2,011	1,978	2,038	2,082

Bảng 2. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào Me^{2+}

Me^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}
$W^{Ind} \cdot 10^7$	41,44	2,16	3,07	1,24	0,85

Từ kết quả trên ta thấy rằng cùng điều kiện như nhau thì tốc độ oxy hoá Ind khi có mặt của Mn^{2+} lớn hơn rất nhiều khi có mặt các ion khác như vậy sự có mặt của các ion $Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}$ có gây nên sai số xong sai số này cũng rất nhỏ. Mặt khác các ion Cu^{2+}, Ni^{2+} có thể loại bỏ bằng tạo phức bền với α -Nitroso, hay β -naphthol, sắt có thể bị che hoàn toàn khi tác dụng với axit sunfosalixilic [3].

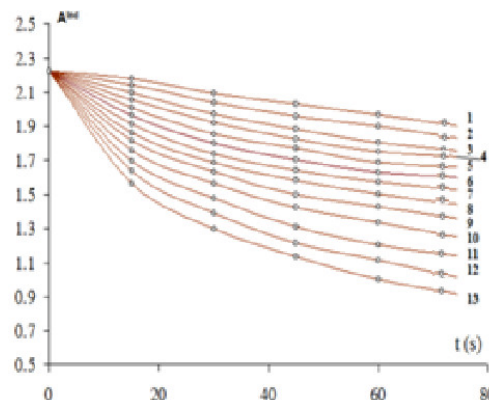
Các kết quả nghiên cứu động học, cơ chế và điều kiện tối ưu của phản ứng oxy hoá Ind bằng H_2O_2 được xúc tác bằng phức của Mn^{2+} với Acry trong hệ (I) được sử dụng cho phân tích lượng vết Mn^{2+} trong

các mẫu nước sinh hoạt sau đây.

3.2. Xây dựng đường chuẩn

Để nghiên cứu ứng dụng hệ xúc tác $H_2O-Mn^{2+}-Acry-Ind-H_2O_2$ vào việc phân tích hàm lượng mangan trong nước, chúng tôi tiến hành pha dung dịch chuẩn mangan và xây dựng đường chuẩn theo hệ xúc tác trên. Với mẫu trắng là hệ $H_2O-Acry-Ind-H_2O_2$ có nồng độ các thành phần giống hệ xúc tác $H_2O-Mn^{2+}-Acry-Ind-H_2O_2$.

Chúng tôi sử dụng nồng độ Mn^{2+} nằm trong khoảng $(1-1000) \cdot 10^{-9} M$ và giữ nguyên các điều kiện khác. Kết quả độ hấp thụ quang của Ind theo thời gian tại mỗi giá trị nồng độ đầu của Mn^{2+} được biểu diễn trên hình 1. Tốc độ oxy hóa Ind phụ thuộc rất lớn vào nồng độ ban đầu của Mn^{2+} , nếu nồng độ ban đầu càng lớn Mn^{2+} thì tốc độ phản ứng oxy hóa càng mạnh. Tốc độ oxy hóa Ind nhanh nhất trong 15 giây đầu. Do đó chúng tôi chọn tính dốc độ ứng với sự biến thiên độ hấp thụ quang ΔA^{Ind} trong 15 giây đầu theo công thức 1. Kết quả được trình bày trong bảng 3.



Hình 1. Sự thay đổi độ hấp thụ quang của Ind theo thời gian phụ thuộc vào $[Mn^{2+}]_0$, trong đó các đường cong từ 1-13 tương ứng với với nồng độ $[Mn^{2+}]_0 = (1-1000) \cdot 10^{-9} M$.

Với khoảng nồng độ rộng từ $(1-1000) \cdot 10^{-9} M$ thì độ tuyến tính không đủ để cho phép phân tích. Do đó, chúng tôi phân ra 3 vùng nồng độ khác nhau tương ứng là $(1-10) \cdot 10^{-9} M$; $(10-100) \cdot 10^{-9} M$; và $(100-1000) \cdot 10^{-9} M$ để xây dựng đường chuẩn. Kết quả được trình bày trên hình 2, 3 và 4 tương ứng.

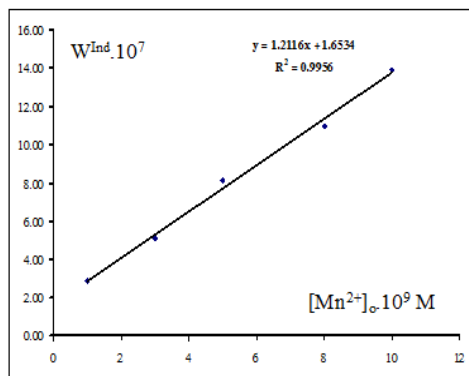
Các đường chuẩn đều cho hệ số tương quan $R^2 > 0,99$ điều này chứng tỏ rằng độ chính xác cũng như độ tin cậy của đường chuẩn rất cao. Từ kết quả trên cũng thấy rằng khi nồng độ $[Mn^{2+}] = 1 \times 10^{-9} M$ tốc độ oxy hoá vẫn còn có nghĩa, tín hiệu phân tích vẫn cho phép phát hiện, điều này có thể khẳng định phương pháp có độ nhạy cao. Khi phân tích mẫu thực, tùy thuộc vào hàm lượng mangan trong mẫu, có thể chọn các đường chuẩn hình 2; 3; và 4 mà không cần pha loãng để tránh sai số khi xử lý mẫu.

Bảng 3. Sự phụ thuộc tốc độ oxy hóa Ind vào nồng độ đầu Mn^{2+} ($[Mn^{2+}]_0$)

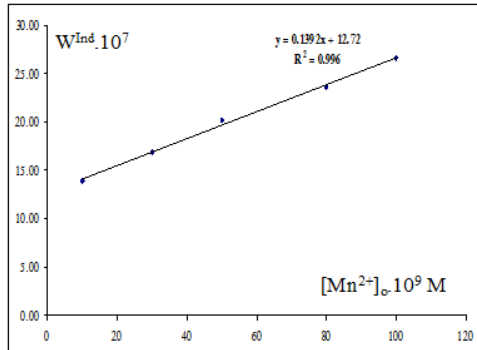
$[Mn^{2+}]_0 \cdot 10^9 M$	1	3	5	8	10	30	50	80	100	300	500	800	1000
ΔA^{Ind}	0,044	0,078	0,124	0,168	0,213	0,258	0,309	0,360	0,408	0,464	0,529	0,585	0,656
$W^{Ind} \cdot 10^7$	2,88	5,10	8,10	10,98	13,92	16,86	20,20	23,53	26,67	30,33	34,58	38,24	42,88

Bảng 4. Kết quả phân tích mẫu chuẩn bằng phương pháp động học xúc tác.

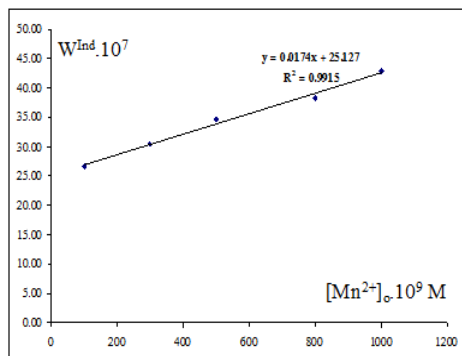
ΔA	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4	Lần 5	Lần 6	Lần 7	Trung bình
		0,491	0,488	0,496	0,499	0,495	0,486	0,493
$W^{Ind} \cdot 10^7$	31,895	31,503	33,268	33,660	32,353	31,765	32,222	32,380
$[Mn^{2+}] \cdot 10^9 M$	383,818	361,280	462,700	482,237	410,112	376,305	402,599	411,293
$[Mn^{2+}] \text{ mg/L}$	0,0211	0,0199	0,0254	0,0267	0,0226	0,0207	0,0221	0,0226



Hình 2. Sự phụ thuộc W^{Ind} vào $[Mn^{2+}]_0$ (10^{-9} - 10^{-8} M).



Hình 3. Sự phụ thuộc W^{Ind} vào $[Mn^{2+}]_0$ (10^{-8} - 10^{-7} M).



Hình 4. Sự phụ thuộc W^{Ind} vào $[Mn^{2+}]_0$ (10^{-7} - 10^{-6} M).

3.3. Xác định nồng độ mangan trong mẫu kiểm tra.

Để đánh giá độ chính xác của phương pháp chúng tôi tiến hành kiểm tra với mẫu chuẩn với nồng độ biết trước $[Mn^{2+}]_0 = 0,022 \text{ mg/L}$ và tiến hành phân tích lặp lại 7 lần. Kết quả phân tích hàm lượng Mn^{2+} được ghi lại trong bảng 4. Từ kết quả thu được chúng tôi sử dụng phần mềm minitab để đánh giá thông kê phương pháp. Kết quả thu được thấy rằng với 7 lần thí nghiệm lặp lại với cùng điều kiện như nhau thì kết quả cho thấy độ lệch chuẩn rất nhỏ ($SD = 0,002518$), độ lệch chuẩn tương đối đạt $RSD=11,14\%$. Điều này chứng tỏ phương pháp cho kết quả có độ chụm tốt. Bên cạnh đó chúng tôi cũng tính được sai số tương đối $\%x_{tb} = 2,27\%$ và hiệu suất thu hồi $R=102,72\%$ cũng khẳng định kết quả có độ đúng cao. Từ tất cả các nhận định trên chúng tôi có thể kết luận được phương pháp phân tích lượng vết bằng phương pháp động học xúc tác phức cho độ chọn lọc và độ chính xác cao.

3.4. Xác định hàm lượng mangan trong một số mẫu nước.

Dựa trên quy trình phân tích đã xây dựng và điều kiện phân tích đã khảo sát ở trên, chúng tôi tiến hành phân tích hàm lượng mangan trong một số mẫu nước sinh hoạt tại các địa điểm sau: Mẫu 1 (phường Phúc Đồng), mẫu 2 (Thị trấn Trâu Quỳ), mẫu 3 (phường Bách Khoa), mẫu 4 (phường Vĩnh Tuy); mẫu 5 (phường Dịch Vọng); và mẫu 6 (phường Nhật Tân). Để đánh giá thêm về phương pháp động học xúc tác chúng tôi tiến hành phân tích song song với phương pháp hấp thụ nguyên tử (AAS). Kết quả phân tích hàm lượng Mn^{2+} (mg/L) được thể hiện trong bảng 5.

Để so sánh kết quả phân tích hàm lượng Mn^{2+} giữa hai phương pháp (bảng 5), chúng tôi dùng phần mềm thống kê toán học Minitab và thu được kết quả $P\text{-value} = 0,101 > 0,05$. Điều này chứng tỏ rằng kết quả của hai phương pháp là giống nhau về mặt thống kê với độ tin cậy là 95%.

Bảng 5. Kết quả phân tích hàm lượng Mn^{2+} trong các mẫu nước theo hai phương pháp.

Phương pháp	Hàm lượng Mn^{2+} mg/L					
	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5	Mẫu 6
động học xúc tác	0,011	0,015	0,110	0,170	0,430	0,457
hấp thụ nguyên tử	0,014	0,016	0,118	0,175	0,428	0,463

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, đã chứng minh được sự có mặt của các ion kim loại Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} ; Fe^{2+} không ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Đã xây dựng được đường chuẩn phân tích mangan trong 3 khoảng nồng độ 10^{-9} - 10^{-8} ; 10^{-8} - 10^{-7} ; and 10^{-7} - 10^{-6} M để sử dụng trong phân tích lượng vết Mn^{2+} bằng phương pháp động học xúc tác. Phương pháp cho độ chính xác cao và độ chụm tốt. Độ lệch chuẩn tương đối, sai số tương đối và độ thu hồi tương ứng là 11,14%, 2,27% và 102,72%. Bước đầu đã phân tích được một số mẫu nước sinh hoạt trên địa bàn Hà Nội. Kết quả được so sánh với phương pháp hấp thụ nguyên tử (AAS) và cho kết quả giống nhau về mặt thông kê với độ tin cậy là 95%.

Tài liệu tham khảo

[1]. [1] E. Grygo-Szymanko, A. Tobiasz, S. Walas, Speciation analysis and fractionation of manganese – a review, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 80 (2016) 112–124.

[2]. [2] T. Ibusuki, H.M. Barnes, Manganese(II) catalyzed sulfur dioxide oxidation in aqueous solution at environmental concentrations, *Atmospheric Environment* (1967) 18 (1984) 145-151.

[3]. [3] D.S. Patil, S.M. Chavan, J.U.K. Oubagaranadin, A review of technologies for manganese removal from wastewaters, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 468-487.

[4]. [4] M.A. Okada, F.F. Neto, C.H. Noso, C.L. Voigt, S.X. Campos, C. Alberto de Oliveira Ribeiro, Brain effects of manganese exposure in mice pups during prenatal and breastfeeding periods, *Neurochemistry International* (2016).

[5]. [5] J. LAŠTINCOVÁ, J. VANOVCAN, D. OKTAVEC, E. KADEROVÁ, Multielemental Determination of Cu, Zn, Mo, Mn, V in Soils by ICP-AES Method after Microwave Digestion, *Chem. Papers* 53 (5) (1999) 288-294.

[6]. [6] A. Milne, W. Landing, M. Bizimis, P. Morton, Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS), *Analytica Chimica Acta* 665 (2010) 200-207.

[7]. [7] İ. Narin, M. Soylak, L. Elçi, M. Doğan, Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol

violet complexes on an activated carbon column, *Talanta* 52 (2000) 1041-1046.

[8]. [8] M.M. Ghoneim, M.A. Hassanein, E. Hammam, M.A. Beltagi, Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in water samples by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 367 (2000) 378-383.

[9]. [9] F.M. Mousavi, M. Barzegar, A. Rahmani, A. Jabbari, Catalytic Kinetic Determination of Trace Amounts of Palladium with Photometric Detection, *Microchimica Acta* 140 41-44.

[10]. [10] M.F. Mousavi, A.R. Karami, Catalytic-spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(VI) ion, *Microchemical Journal* 64 (2000) 33-39.

[11]. [11] R.M. Naik, A. Agarwal, S. Prasad, Determination of trace amounts of mercury(II) in water samples using a novel kinetic catalytic ligand substitution reaction of hexacyanoruthenate(II), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 74 (2009) 887-891.

[12]. [12] A. Safavi, A.A. Ensafi, Kinetic spectrophotometric determination of traces of sulphite, *Analytica Chimica Acta* 252 (1991) 121-126.

[13]. [13] S. Abbasi, M. Esfandyarpour, M.A. Taher, A. Daneshfar, Catalytic-kinetic determination of trace amount of formaldehyde by the spectrophotometric method with a bromate–Janus green system, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 67 (2007) 578-581.

[14]. [14] H.R. Pouretdal, B. Nazari, Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Nitrite by Catalytic Reaction between Methylthymol Blue and Bromate, *Journal of the Chinese Chemical Society* 51 (2004) 1353-1356.

[15]. [15] C. Zul, M. Megharaj, R. Naidu, Speciation of iodate and iodide in seawater by non-suppressed ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta* 72 (2007).

[16]. [16] Vũ Anh Tuấn, Nguyễn Văn Xuyên, Nghiên cứu động học của phản ứng peroxydaza trong hệ: $H_2O-Mn^{2+}-Acry-Ind-H_2O_2$, tạp chí hoá học T49 (2ABC) (2011) 812-816.

[17]. [17] Vũ Anh Tuấn, Nguyễn Văn Xuyên, Nghiên cứu sự tạo thành phức xúc tác Mn^{2+} với ligan acrylamit (Acry) trong hệ: $H_2O-Mn^{2+}-Acry-Ind-H_2O_2$, Tạp chí hoá học T49 (2ABC) (2011) 807-811.

[18]. [18] M.M. Sousa, C. Miguel, I. Rodrigues, A.J. Parola, F. Pina, J.S. Seixas de Melo, M.J. Melo, A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles, *Photochemical & Photobiological Sciences* 7 (2008) 1353-1359.

[19] T.A.D. Luong Thi Thu Huyen, Vu Anh Tuan, Tran Thi Thuy, Study the determination process of cadmium in fertilizers by Flame Absorption Spectroscopy (F-AAS), *Journal of Science and Technology* 111 (2016) 15-19.

