

PHÁT TRIỂN ĐIỆN CỰC MÀNG BIZMUT *IN-SITU* CHO PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN ANOT XUNG VI PHÂN XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT ĐỒNG VÀ CHÌ TRONG NƯỚC

Nguyễn Mậu Thành^{1,2*}, Nguyễn Văn Hợp², Nguyễn Đình Luyện³

¹ Trường Đại học Quảng Bình, 312 Lý Thường Kiệt, Đồng Hới, Quảng Bình, Việt Nam

² Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Thừa Thiên Huế, Việt Nam

³ Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Huế, Thừa Thiên Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Mậu Thành <thanhhk18@gmail.com>

(Ngày nhận bài: 02-05-2019; Ngày chấp nhận đăng: 28-06-2019)

Tóm tắt. Điện cực màng bizmut tạo ra theo kiểu *in-situ* trên nền đĩa răn than thủy tinh (viết tắt là BiFE *in-situ*) được dùng cho phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV) để xác định đồng (Cu) và chì (Pb) trong nền đệm axetat (pH = 5). Các yếu tố ảnh hưởng đến dòng đỉnh hòa tan (I_p) của Cu và Pb như nồng độ Bi^{III}, pH, thế và thời gian điện phân làm giàu, tốc độ quay điện cực, các chất cản trở... cũng được khảo sát. Ở thế điện phân làm giàu -1400 mV, thời gian điện phân làm giàu 120 s và các điều kiện thí nghiệm khác thích hợp, phương pháp đạt được độ nhạy cao (tương ứng đối với Cu và Pb là $0,313 \pm 0,004$ và $0,220 \pm 0,010$ $\mu\text{A/ppb}$), độ lặp lại tốt của I_p : RSD = 3,2% và 1,8% ($n = 8$) tương ứng với Cu và Pb, giới hạn phát hiện (3 σ) thấp (đối với Cu và Pb là 1,8 và 0,8 ppb); giữa I_p và nồng độ kim loại có tương quan tuyến tính tốt trong khoảng từ 2,5 đến 25 ppb với $R \geq 0,995$. Phương pháp đã được áp dụng thành công để xác định Cu và Pb trong ba mẫu nước ở tỉnh Thừa Thiên Huế.

Từ khóa: điện cực màng bizmut, đồng, chì, von-ampe hòa tan anot xung vi phân

Development of *in-situ* bismuth film electrode for differential pulse anodic stripping voltammetric determination of trace copper and lead in water

Nguyen Mau Thanh^{1,2*}, Nguyen Van Hop², Nguyen Dinh Luyen³

¹ Quang Binh University, 312 Ly Thuong Kiet St., Dong Hoi, Quang Binh, Vietnam

² University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

³ University of Education, Hue University, 34 Le Loi St., Hue, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Mau Thanh <thanhhk18@gmail.com>

(Received: 02 May 2019; Accepted: 28 June 2019)

Abstract. The bismuth film electrode prepared *in-situ* on glassy carbon disk surface (abbreviated to BiFE *in-situ*) was used as a working electrode for Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DP-ASV) for the determination of copper (Cu) and lead (Pb) in an acetate buffer (pH = 5). The influence of the factors on Cu and Pb stripping peak currents (I_p), such as Bi^{III} concentration, pH, deposition potential,

deposition time, electrode rotating speed, and interferents, was investigated. At the deposition potential of -1400 mV, the deposition time of 120 s, and other appropriate experimental parameters, the method obtains high sensitivity (0.313 ± 0.004 ; 0.220 ± 0.010 $\mu\text{A/ppb}$ for Cu and Pb, respectively), good reproducibility of the I_p (RSD = 3.2% and 1.8% ($n = 8$) for Cu and Pb respectively); low detection limit ($3\sigma = 1.8$ ppb and 0.8 ppb for Cu and Pb, respectively); linear correlation between I_p and the metal concentration is good in the range of 2.5–25 ppb each metal ($R \geq 0.995$). The method has been successfully applied to identify Cu and Pb in three water samples at Thua Thien Hue province.

Keywords: bismuth film electrode, copper, lead, differential pulse anodic stripping voltammetry

1 Đặt vấn đề

Nước là tài nguyên vô cùng quan trọng đối với mọi sự sống trên trái đất, là cơ sở cho sự sống của mọi sinh vật. Tuy nhiên, cùng với sự phát triển của khoa học công nghệ, quá trình đô thị hóa diễn ra mạnh mẽ, nhu cầu của con người ngày càng được nâng cao và cuộc sống ngày càng cải thiện. Kéo theo đó là các vấn đề ô nhiễm môi trường. Ô nhiễm nguồn nước ngày càng nghiêm trọng do các nhà máy, xí nghiệp và công trình đô thị thải ra môi trường các chất độc hại chưa qua xử lý. Các chất thải rắn do con người sử dụng trong sinh hoạt hàng ngày không được thu gom để xử lý triệt để cũng đã làm ô nhiễm và ảnh hưởng đến chất lượng của các nguồn nước ngầm. Vì vậy, vấn đề sức khỏe của con người đang bị đe dọa nghiêm trọng nếu như chất lượng nước không được đảm bảo [1].

Phương pháp von-ampe hòa tan đã và đang được thừa nhận là một trong những phương pháp đạt được độ nhạy cao khi phân tích các kim loại nặng có độc tính cao và thường có mặt ở mức vết và siêu vết trong các đối tượng sinh hóa và môi trường [2]. Trong nhiều năm qua, phần lớn các nghiên cứu về phương pháp von-ampe hòa tan ở trên thế giới cũng như nước ta đều sử dụng điện cực làm việc giọt thủy ngân treo hoặc điện cực màng thủy ngân. Tuy nhiên, do độc tính của thủy ngân, nên hiện nay người ta có xu hướng tìm kiếm và phát triển các điện cực làm việc phi thủy ngân như điện cực màng vàng (AuFE), điện cực màng bạc (AgFE), vi điện cực sợi cacbon, điện cực biến tính..., và đặc biệt là điện cực

màng bizmut (BiFE) được nghiên cứu nhiều từ những năm 2000 [3, 4]. Ở nước ta, đã có một số nghiên cứu sử dụng điện cực BiFE để xác định lượng vết và siêu vết các kim loại độc trong các đối tượng khác nhau như phương pháp ASV xác định Pb [2]; phương pháp AdSV xác định Cd [5], xác định Cr [6] hay xác định đồng thời Cd, Pb và Zn [7, 8], ... Các công bố cho thấy điện cực này đạt được LOD tương đương điện cực thủy ngân và dễ tạo ra theo kiểu *in-situ* và *ex-situ*, do đó có thể dùng điện cực BiFE để thay thế điện cực thủy ngân trong xác định lượng vết kim loại đối với các đối tượng môi trường [9, 10]. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi đề cập đến các kết quả nghiên cứu chi tiết hơn về xác định đồng (Cu) và chì (Pb) (ký hiệu chung là Me) trong nước tự nhiên bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot (ASV) sử dụng điện cực BiFE trong nền đệm axetat (pH = 5) kết hợp với kỹ thuật von-ampe xung vi phân (DP) để ghi tín hiệu von-ampe hòa tan và khi đó phương pháp được gọi là von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV).

2 Phương pháp

2.1 Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất được sử dụng là hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck, gồm CH_3COONa , CH_3COOH , HNO_3 , NaOH , NaCl , Na_2SO_4 , HCl , triton X-100, $\text{Co}(\text{Cl})_2$, $\text{Ni}(\text{Cl})_2$, $\text{Fe}(\text{Cl})_3$, $\text{Bi}(\text{Cl})_3$, $\text{Zn}(\text{Cl})_2$, $\text{Cu}(\text{Cl})_2$ và $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Nước cất hai lần (cất trên thiết bị cất nước Fistream Cyclon, England)

được sử dụng để pha chế hóa chất và tráng, rửa các dụng cụ thủy tinh.

Máy phân tích điện hóa là CPA-HH5 Computerized Polarography Analyzer, Việt Nam; Hệ điện cực gồm 3 điện cực: Điện cực đĩa răn than thủy tinh (GC) đường kính $2,8 \pm 0,1$ mm tự chế tạo, điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl 3 M và điện phụ trợ dây Pt. Máy đo pH là của hãng Mettler Toledo.

2.2 Chuẩn bị điện cực làm việc BiFE *in-situ*

Điện cực đĩa răn than thủy tinh đường kính $2,8 \pm 0,1$ mm được mài bóng với bột nhôm oxit chuyên dụng có kích thước hạt $0,2 \mu\text{m}$, sau đó rửa sạch bằng etanol và nước rồi để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

Điện cực BiFE được tạo ra ngay trong dung dịch nghiên cứu (chứa Bi^{III} , Cu^{II} , Pb^{II} và đệm axetat (pH = 5) trong giai đoạn điện phân dung dịch ở thế và ở thời gian xác định với điện cực làm việc (WE) là điện cực răn đĩa quay than thủy tinh. Lúc này, Bi^{III} bị khử thành Bi kim loại bám trên đĩa răn than thủy tinh, tạo thành điện cực BiFE *in-situ* (điện cực làm việc/WE) và đồng thời Cu^{II} và Pb^{II} cũng bị khử thành Cu và Pb bám lên bề mặt điện cực WE.

2.3 Tiến trình ghi đường von-ampe hòa tan

Chuẩn bị bình điện phân (cấu hình ba điện cực, điện cực đĩa răn than thủy tinh, điện cực so sánh và điện phụ trợ) chứa dung dịch nghiên cứu gồm Bi^{III} , Cu^{II} , Pb^{II} và đệm axetat với pH = 5. Tiến hành điện phân dung dịch nghiên cứu ở thế điện phân -1400 mV (E_{dp}) trong 120 s (t_{dp}). Trong giai đoạn điện phân, điện cực quay với tốc độ không đổi (ω) và lúc này, Bi kim loại bám trên bề mặt điện cực GC tạo ra điện cực màng BiFE *in-situ* và đồng thời Cu và Pb được làm giàu trên bề mặt điện cực (do nồng độ Me trên bề mặt điện cực lớn hơn nhiều so với nồng độ của chúng trong dung dịch). Kết thúc giai đoạn làm giàu, ngừng quay điện cực trong 15 s (t_{rest}) và tiến hành quét thế biến thiên tuyến tính theo thời gian với tốc độ không đổi theo chiều anot (từ -800 đến $+100$ mV) và đồng thời ghi tín hiệu hòa tan bằng kỹ thuật von-ampe hòa tan

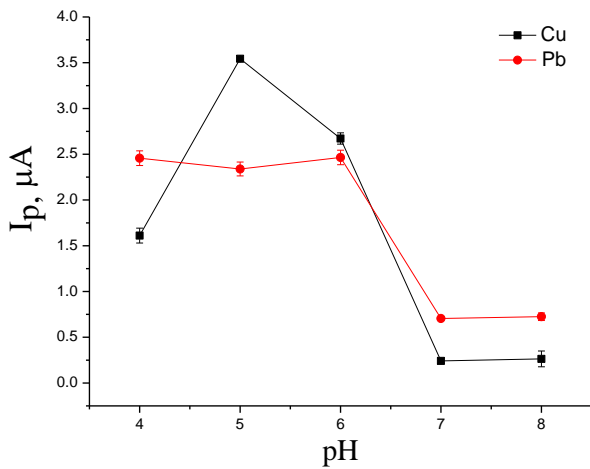
xung vi phân với các thông số kỹ thuật thích hợp, thu được đường von-ampe hòa tan có dạng đỉnh. Lựa chọn quét thế từ -800 mV đến $+100$ mV là nhằm mục đích chỉ xem xét các đáp ứng hòa tan (hay tín hiệu hòa tan) của kim loại khảo sát (Cu và Pb) mà không để ý đến tín hiệu hòa tan của các kim loại khác có thể có mặt trong dung dịch như Cd, Zn... Sau khi kết thúc giai đoạn hòa tan, tiến hành làm sạch bề mặt điện cực theo trình tự như sau: (i) Áp lên điện cực thế -800 mV (E_{clean1}) trong 30 s (t_{clean1}); lúc này, các kim loại (Cu, Pb, Bi và các kim loại khác có thể có trong dung dịch như Cd, Sn, In, Sb, ...) bị khử và bám lên bề mặt điện cực; (ii) Sau đó đưa thế điện cực đến $+100$ mV (E_{clean2}) trong 30 s (t_{clean2}) để hòa tan hoàn toàn Bi, Cu, Pb cùng các kim loại khác có mặt trên bề mặt điện cực.

Cuối cùng, xác định thế đỉnh hòa tan (E_p) và dòng đỉnh hòa tan (I_p) của Cu^{II} và Pb^{II} từ các đường von-ampe hòa tan thu được. Đường von-ampe hòa tan của mẫu trắng (hay nền), được chuẩn bị từ nước cất với thành phần tương tự như thành phần của dung dịch nghiên cứu nhưng không chứa Cu^{II} và Pb^{II} , cũng được ghi tương tự như trên. Tiến hành định lượng Cu và Pb bằng phương pháp thêm chuẩn (3-4 lần thêm). Trong mọi trường hợp, luôn bỏ kết quả của phép ghi đầu tiên vì nó thường không ổn định. Toàn bộ quá trình ghi đường von-ampe hòa tan và xác định E_p và I_p đều được thực hiện tự động trên máy phân tích điện hóa CPA-HH5 Computerized Polarography Analyzer, Việt Nam theo một chương trình đã lập sẵn.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Ảnh hưởng của pH

Điều chỉnh pH của dung dịch nghiên cứu khoảng 4-8 (đệm axetat) bằng dung dịch NaOH 1 M. Kết quả cho thấy: Khoảng pH thích hợp là 4-6. Khi pH > 6, I_p của Cu và Pb giảm mạnh. Vì vậy, pH được lựa chọn là 5 (Hình 1). Ở pH này, độ lặp lại của I_p đối với cả hai kim loại khá tốt với độ lệch chuẩn tương đối RSD = $0,2 \div 7,8\%$ ($n = 4$).

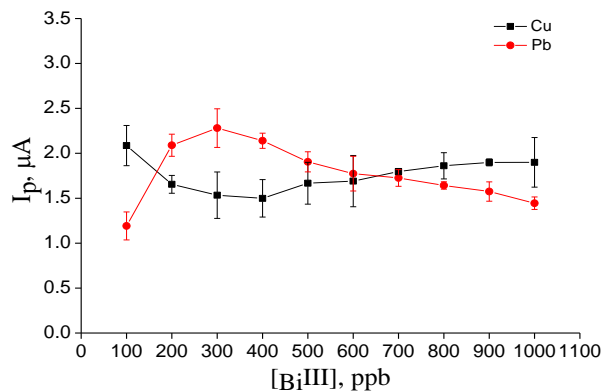


Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến I_p của Cu và Pb

Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): Nồng độ Bi^{III} : $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 500 \text{ ppb}$; $[\text{Cu}^{\text{II}}] = [\text{Pb}^{\text{II}}] = 10 \text{ ppb}$; thế điện phân $E_{dp} = -1400 \text{ mV}$; thời gian điện phân $t_{dp} = 120 \text{ s}$; tốc độ quay điện cực $\omega = 2000 \text{ vòng/phút}$; kỹ thuật von-ampe xung vi phân (DP); biên độ xung $\Delta E = 25 \text{ mV}$; bước thế $U_{step} = 10 \text{ mV}$; tốc độ quét thế $v = 25 \text{ mV/s}$; khoảng quét thế $E_{range} = -800 \div 100 \text{ mV}$; làm sạch điện cực ở $E_{clean1} = -800 \text{ mV}$; $t_{clean1} = 30 \text{ s}$ và $E_{clean2} = +100 \text{ mV}$; $t_{clean2} = 30 \text{ s}$.

3.2 Ảnh hưởng của nồng độ Bi^{III} dùng để tạo điện cực BiFE *in-situ*

Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Bi^{III} trong khoảng 100–1000 ppb. Ở mỗi nồng độ Bi^{III} , ghi lặp lại 4 đường von-ampe hòa tan ($n = 4$) (Hình 2).



Hình 2. Ảnh hưởng của $[\text{Bi}^{\text{III}}]$ đến I_p của Cu và Pb. (*) ĐKTN: $[\text{Cu}^{\text{II}}] = [\text{Pb}^{\text{II}}] = 10 \text{ ppb}$; pH = 5; Các ĐKTN khác như ở Hình 1

Khi $[\text{Bi}^{\text{III}}]$ tăng trong khoảng 100–300 ppb, I_p của Pb tăng, nhưng I_p của Cu giảm. Ở những $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 300 \div 1000 \text{ ppb}$, thì I_p của Cu tăng, nhưng I_p của Pb giảm. Hợp và nnk [2], khi nghiên cứu sử dụng điện cực BiFE *in-situ* để xác định Pb bằng phương pháp ASV, cho rằng nồng độ Bi^{III} thích hợp là khoảng 200–800 ppb [2]. Từ các kết quả thu được, $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 500 \text{ ppb}$ được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3 Ảnh hưởng của thế điện phân (E_{dp})

Kết quả khảo sát thế điện phân E_{dp} trong khoảng từ -1200 đến -1500 mV (cố định $[\text{Cu}^{\text{II}}] = [\text{Pb}^{\text{II}}] = 10 \text{ ppb}$, $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 500 \text{ ppb}$; $[\text{Axetat}] = 0,1 \text{ M}$; pH = 5; các ĐKTN khác như ở Hình 1) cho thấy khi thay đổi E_{dp} trong khoảng từ -1200 đến -1500 mV, I_p của Cu và Pb đều tăng gần như tuyến tính do chúng bị khử mạnh và tập trung nhiều hơn lên bề mặt điện cực WE (BiFE *in-situ*). Tuy nhiên, ở những thế âm hơn -1200 mV, nhiều ion kim loại khác (nếu có mặt trong dung dịch) như Zn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} ... cũng có thể bị khử thành kim loại kết tủa trên bề mặt điện cực WE, làm nhiễm bẩn điện cực và có thể cản trở phép đo Cu và Pb (ảnh hưởng cản trở của các kim loại đó được đề cập ở mục 3.9). Với mục đích thu được giá trị I_p cao và độ lặp lại của I_p tốt đối với cả Cu và Pb, giá trị $E_{dp} = -1400 \text{ mV}$ được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo. Ở E_{dp} này, độ lặp lại của I_p đối với cả hai kim loại là khá tốt với $\text{RSD} = 0 \div 1,8\%$ ($n = 4$).

3.4 Ảnh hưởng của thời gian điện phân (t_{dp})

Khi thay đổi thời gian điện phân t_{dp} trong khoảng 30–180 s (với $E_{dp} = -1400 \text{ mV}$ và các ĐKTN như ở mục 3.3), kết quả cho thấy ở mỗi t_{dp} , độ lặp lại của I_p của Cu và Pb là khá tốt với $\text{RSD} = 0,3 \div 3,3\%$ ($n = 4$). Mặt khác, giữa I_p của mỗi kim loại và t_{dp} có tương quan tuyến tính tốt theo các phương trình sau:

$$I_{p,\text{Cu}} = (-1,12 \pm 0,14) + (0,040 \pm 0,001) \times t_{dp}$$

với $r = 0,998$, $p < 6 \times 10^{-5}$;

$$I_{p,\text{Pb}} = (-0,27 \pm 0,20) + (0,029 \pm 0,001) \times t_{dp}$$

với $r = 0,993$, $p < 7 \times 10^{-4}$.

Tuy nhiên, khi t_{dp} tăng, thời gian phân tích cũng tăng và đồng thời có thể tích lũy thêm các kim loại cản trở như Cd, Zn, Co, Ni, ... trên bề mặt điện cực BiFE. Do vậy, để giảm thời gian phân tích, $t_{dp} = 120$ s được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.5 Ảnh hưởng của tốc độ quay điện cực

Tốc độ quay điện cực WE (ω) là điều kiện thủy động học quan trọng, ảnh hưởng đến sự chuyển khối và do đó tác động đến quá trình điện phân làm giàu. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ω trong khoảng 1600–2800 vòng/phút (rpm) ở các ĐKTN thích hợp cho thấy ở ω lớn hơn 2000 rpm, I_p của Cu và Pb độ lặp lại của I_p kém hơn. Trong khoảng $\omega = 1600\div 2000$ rpm, RSD của Cu và Pb nằm trong khoảng 0,3–1,9% ($n = 4$). Do vậy, giá trị $\omega = 2000$ rpm là thích hợp.

3.6 Ảnh hưởng của biên độ xung vi phân

Trong phương pháp von-ampe hòa tan, biên độ xung cũng có thể ảnh hưởng đến giá trị tín hiệu I_p của kim loại cần phân tích. Khi biên độ xung (ΔE) tăng thì tín hiệu I_p tăng, nhưng bán chiều rộng của đỉnh hòa tan của kim loại cũng tăng và do đó làm giảm độ phân giải đỉnh, cho nên trong thực tế phân tích người ta thường chọn giá trị ΔE từ 10 đến 100 mV.

Kết quả khảo sát cho thấy khi ΔE tăng thì dòng đỉnh hòa tan của Cu và Pb tăng theo. Tuy nhiên, khi tăng ΔE thì nền mẫu dâng cao làm ảnh hưởng đến độ lặp lại của phương pháp. Ở $\Delta E = 50$ mV thì đỉnh hòa tan của Cu và Pb cân đối và độ phân giải đỉnh tốt, nên $\Delta E = 50$ mV được chọn cho những nghiên cứu tiếp theo. Ở ΔE này, độ lặp lại của I_p đối với cả hai kim loại là rất tốt với $RSD \leq 1,8\%$ ($n = 4$).

3.7 Ảnh hưởng của tốc độ quét thế v (mV/s)

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tốc độ quét thế bằng cách ghi tín hiệu von-ampe hòa tan của dung dịch chứa $[Cu^{II}] = [Pb^{II}] = 10$ ppb và các ĐKTN: $[Axetat] = 0,1$ M (pH = 5); $E_{dep} = -1400$ mV; $t_{dep} = 120$ s; khoảng quét thế từ -800 đến 100 mV; biên độ xung 50 mV, thay đổi tốc độ quét thế từ 15

mV/s đến 30 mV/s (khoảng tốc độ quét thế này được chọn để khảo sát được chọn dựa vào các kết quả của Hợp và cs. [2], cho rằng tốc độ quét thế thích hợp là 15 đến 30 mV/s).

Khi tốc độ quét thế càng lớn thì cường độ pic của Cu và Pb đều tăng; trong khoảng từ 15 đến 25 mV/s thì cường độ pic tăng không đáng kể và đỉnh hòa tan của Pb lại không cân đối. Tại tốc độ quét thế 25 mV/s, đỉnh hòa tan của cả hai kim loại có dạng cân đối và độ tách đỉnh tốt, nên tốc độ quét thế được chọn là 25 mV/s. Ở giá trị đó, độ lặp lại của I_p đối với cả hai kim loại là tốt với $RSD \leq 3,5\%$ ($n = 4$).

3.8 Ảnh hưởng của chế độ làm sạch bề mặt điện cực

Tiến hành khảo sát chế độ làm sạch điện cực GC ở các trường hợp: Không làm sạch bề mặt điện cực, làm sạch điện cực một giai đoạn và làm sạch điện cực hai giai đoạn. Kết quả được trình bày ở Bảng 1.

Các kết quả thu được ở Bảng 1 cho thấy: Làm sạch bề mặt điện cực GC theo kiểu hai giai đoạn cho dòng đỉnh hòa tan (I_p) cao hơn và độ lặp lại của I_p tốt hơn so với kiểu làm sạch một giai đoạn. Nên chúng tôi chọn chế độ làm sạch hai giai đoạn cho việc nghiên cứu xác định Cu và Pb bằng phương pháp DP-ASV dùng điện cực BiFE *in-situ*.

Bảng 1. Ảnh hưởng của chế độ làm sạch đến I_p của các kim loại ($n = 7$)^(*)

Chế độ làm sạch bề mặt điện cực	Cu		Pb	
	I_p , μA	RSD,%	I_p , μA	RSD,%
Không làm sạch bề mặt điện cực	1,556	2,6	1,768	11,7
Làm sạch điện cực 1 giai đoạn	1,818	4,6	2,230	3,5
Làm sạch điện cực 2 giai đoạn	2,097	3,5	2,269	1,1

^(*) I_p trong bảng là giá trị I_p trung bình thu được của 7 phép đo lặp lại ($n = 7$). ĐKTN: $[Cu^{II}] = [Pb^{II}] = 10$ ppb. Các ĐKTN khác như ở Hình 2.

3.9 Ảnh hưởng của các chất cản trở

Để xác định ảnh hưởng của chất cản trở, chúng tôi sử dụng kiểm định t (t -test), tức là đánh giá độ lệch giữa 2 giá trị – giá trị dòng đỉnh hòa tan của kim loại khi chưa có mặt chất cản trở (I_p^0), I_p^0 được xem là giá trị so sánh hay giá trị thực (giá trị khi không có ảnh hưởng cản trở), và giá trị dòng đỉnh hòa tan trung bình của kim loại khi có mặt chất cản trở (I_p) xem có ý nghĩa thống kê không. Khi có mặt chất cản trở, giá trị I_p có thể nhỏ hơn hoặc lớn hơn I_p^0 . Nếu độ lệch giữa chúng có ý nghĩa thống kê, tức là khi giá trị $t_{\text{tính}} >$ giá trị $t_{\text{tới hạn}}$ (ở mức ý nghĩa $p = 0,05$ và bậc tự do $f = n - 1$), thì kết luận là có ảnh hưởng cản trở và ngược lại. Giá trị $t_{\text{tính}}$ được tính theo công thức: $t_{\text{tính}} = \frac{|I_p^0 - I_p|}{S} \cdot \sqrt{n}$, trong đó S là độ lệch chuẩn của các giá trị riêng lẻ I_p , n là số thí nghiệm.

Sắt (Fe) thường có mặt trong các mẫu nước tự nhiên với nồng độ tổng sắt tan ($\text{Fe}^{\text{II,III}}$) dao động trong một khoảng rộng, cỡ 0,3–5 mg/L (ppm), và Fe^{II} có thể bị oxi hóa (khi quét thế anot ở giai đoạn hòa tan), Fe^{III} có thể bị khử trong giai đoạn điện phân làm giàu và do vậy, có thể ảnh hưởng đến phép phân tích các kim loại bằng phương pháp DP-ASV dùng điện cực BiFE *in-situ*. Mặt khác, Ni^{II} , Co^{II} và Zn^{II} cũng thường có mặt trong nước tự nhiên và chúng có thể bị khử ở những thế âm hơn –1200 mV và do vậy, chúng cũng kết tủa trên bề mặt điện cực làm việc trong giai đoạn điện phân làm giàu và có thể ảnh hưởng đến hiệu quả làm giàu kim loại cần phân tích (Pb và Cu). Dưới đây sẽ khảo sát ảnh hưởng của Zn, Ni, Co và Fe đến tín hiệu hòa tan của Me.

Ảnh hưởng của Zn đối với Cu và Pb. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Zn đến tín hiệu hòa tan của Me cho thấy khi tỉ lệ $[\text{Zn}^{\text{II}}]/[\text{Cu}^{\text{II}}]$ (ppb/ppb) $\geq 2:1$, thì Zn ảnh hưởng đến I_p của Cu ($p < 0,05$). Mặt khác khi $[\text{Zn}^{\text{II}}]/[\text{Pb}^{\text{II}}]$ (ppb/ppb) > 1 , thì Zn cũng đã ảnh hưởng đến I_p của Pb ($p < 0,05$). Ảnh hưởng mạnh của Zn đến I_p của Me có thể là do sự hình thành

“các hợp chất gian kim loại” (intermetallic compounds) trên bề mặt điện cực WE trong giai đoạn làm giàu và do vậy, hoặc làm biến dạng tín hiệu hòa tan hoặc làm giảm độ phân giải đỉnh hòa tan của Me.

Ảnh hưởng của Co đối với Cu và Pb. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Co đến tín hiệu hòa tan của Me cho thấy Co chỉ ảnh hưởng đến I_p của Pb khi $[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{Pb}^{\text{II}}]$ (ppb/ppb) > 3 ($p < 0,05$). Mặt khác, Co hầu như không ảnh hưởng đến I_p của Cu: Khi $[\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{Cu}^{\text{II}}]$ (ppb/ppb) = 6, I_p của Cu vẫn không thay đổi ($p > 0,05$).

Ảnh hưởng của Ni đối với Cu và Pb. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Ni đến tín hiệu hòa tan của Me cho thấy Ni ảnh hưởng đến I_p của Cu và Pb khá phức tạp và không có quy luật. Theo chúng tôi, có thể trạng thái hóa – lý của Ni trên bề mặt điện cực làm việc (BiFE *in-situ*) khác nhau (chẳng hạn, kích thước hạt kết tủa, tương tác Ni với kim loại khác trên bề mặt điện cực, năng lượng tự do...) trong các phép đo DP-ASV và do vậy, ảnh hưởng của nó đến quá trình làm giàu và hòa tan của kim loại Cu và Pb cũng khác nhau.

Ảnh hưởng của Fe đối với Cu và Pb. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Fe đến tín hiệu hòa tan của Cu và Pb cho thấy Fe hầu như không ảnh hưởng đến I_p của Cu và Pb. Khi $[\text{Fe}^{\text{III}}]/[\text{Cu}^{\text{II}}]$ (ppb/ppb) = 150 và $[\text{Fe}^{\text{III}}]/[\text{Pb}^{\text{II}}]$ (ppb/ppb) = 150, I_p của Cu và Pb vẫn không thay đổi ($p > 0,05$).

Bên cạnh đó, kết quả khảo sát ảnh hưởng của anion Cl^- đến I_p của Cu và Pb trong khoảng nồng độ 500–5000 ppm cho thấy Cl^- chỉ ảnh hưởng đến I_p của Pb và Cu (tức là khi $[\text{Cl}^-]$ lớn hơn $[\text{Pb}^{\text{II}}]$ và $[\text{Cu}^{\text{II}}]$, tương ứng cỡ 500.000 lần và 50.000 lần) cho thấy Cl^- không ảnh hưởng đến I_p của Cu và Pb ($p > 0,05$). Như vậy, khi phân tích Cu và Pb trong các mẫu có nồng độ Cl^- lớn mức trên cần có biện pháp loại Cl^- khỏi mẫu. Mặt khác, Triton X- (chất hoạt động bề mặt không ion điển hình thường được dùng để khảo sát ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến tín hiệu hòa tan của kim loại cần phân tích

trong phương pháp von-ampe hòa tan) cũng ảnh hưởng đến I_p của Me khi nồng độ Triton X-100 lớn hơn gấp đôi nồng độ Me ($p < 0,05$). Tuy nhiên, để loại trừ ảnh hưởng của các chất hoạt động bề mặt, nhất thiết phải loại trừ chúng và các chất hữu cơ khác có mặt trong mẫu, trước khi tiến hành định lượng bằng cách phân hủy mẫu với hỗn hợp axit hoặc chiếu xạ bằng bức xạ UV hoặc bằng vi sóng.

3.10 Độ lặp lại, độ nhạy, giới hạn phát hiện và khoảng tuyến tính

Độ lặp lại: Kết quả cho thấy phương pháp DP-ASV dùng điện cực BiFE *in-situ* đạt được độ lặp lại tốt của I_p : RSD đối với Cu và Pb tương ứng là 3,2% và 1,8% ($n = 8$); các giá trị đó đều nhỏ hơn một nửa so với RSD được tính theo phương trình Horwitz (ký hiệu là $\frac{1}{2}RSD_H$) [11] (ở ĐKTN: $[Bi^{III}] = 100 \text{ ppb}$; $[Axetat] = 0,1 \text{ M}$; $pH = 5$; các ĐKTN khác như ở Hình 1).

Độ nhạy: Độ nhạy được đánh giá qua độ dốc (b) của đường hồi quy tuyến tính giữa I_p và $[Me^{II}]$ trong khoảng $[Me^{II}] = 2,5$ đến 25 ppb . Ở các ĐKTN thích hợp (Hình 3), phương pháp DP-ASV đạt được độ nhạy khá cao, tương ứng đối với Cu và Pb là $(0,313 \pm 0,004) \mu A/ppb$ và $(0,220 \pm 0,010) \mu A/ppb$.

Khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện: Trong khoảng nồng độ $[Me^{II}] = 2,5$ đến 25 ppb , giữa I_p và $[Me^{II}]$ có tương quan tuyến tính tốt với $R \geq 0,995$ (Hình 3). Kết quả xác định giới hạn phát hiện (LOD) theo quy tắc 3σ và áp dụng hồi quy tuyến tính cho thấy ở các ĐKTN thích hợp, phương pháp DP-ASV đạt được LOD thấp đối với Cu và Pb

tương ứng là 1,8 ppb và 0,8 ppb.

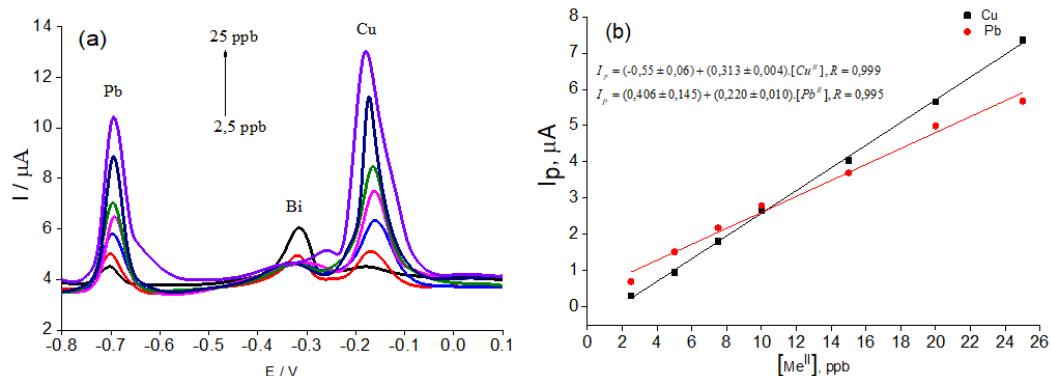
3.11 Phân tích mẫu thực tế

Mẫu thực tế gồm hai mẫu nước máy (ký hiệu là NM₁, NM₂) và một mẫu nước giếng (ký hiệu NG), đều được lấy trên địa bàn thành phố Huế, tỉnh Thừa Thiên Huế. Mẫu sau khi lấy về đều được bảo quản bằng cách axit hóa bằng HNO₃ đặc (2 mL HNO₃/1 lít mẫu, pH = 2) và đựng trong chai nhựa polyetylen-phtalat sạch. Sau đó phân hủy mẫu bằng chiếu xạ UV để phá hủy các hợp chất hữu cơ, lọc qua màng lọc có kích thước lỗ 0,45 μm để loại bỏ các chất lơ lửng, phần nước lọc được đem phân tích trực tiếp trên thiết bị phân tích điện hóa CPA-HH5 Computerized Polarography Analyzer, Việt Nam (ở các ĐKTN như ở Hình 3). Để khẳng định về khả năng áp dụng của phương pháp DP-ASV dùng điện cực BiFE *in-situ* vào thực tế, trước hết cần kiểm soát chất lượng của phương pháp thông qua xác định độ lặp lại và độ đúng của nó. Độ lặp lại được đánh giá qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD), còn độ đúng được đánh giá qua độ thu hồi (Rev) khi phân tích mẫu đã thêm chuẩn theo công thức [12]: $Rev(\%) = \frac{C_2 - C_1}{C_0} \times 100$, trong đó C_0 là nồng độ chất phân tích được thêm vào trong mẫu thật; C_1 là nồng độ chất phân tích trong mẫu thật; C_2 là nồng độ chất phân tích trong mẫu thật đã được thêm chuẩn.

Độ thu hồi của phương pháp cũng được xác định bằng cách tiến hành phân tích ba lần lặp lại đối với các mẫu. Kết quả độ thu hồi của phương pháp được nêu ra ở Bảng 2.

Bảng 2. Kết quả kiểm tra độ lặp lại và độ đúng của phương pháp DP-ASV xác định Cu và Pb

Mẫu	Cu					Pb				
	C_1 , ppb	C_0 , ppb	C_2 , ppb	RSD, % ($n = 3$)	Rev, % ($n = 3$)	C_1 , ppb	C_0 , ppb	C_2 , ppb	RSD, % ($n = 3$)	Rev, % ($n = 3$)
NM ₁	4,9	2	6,6	5,2	85	<LOD	1	1,7	–	90
NM ₂	5,7	2	7,3	13,9	80	1,5	2	3,4	14,2	95
NG	6,0	2	7,6	7,6	80	1,9	2	3,5	10,5	80



Hình 3. (a) Các đường von-ampe hòa tan của Me ứng với $[Me^{II}]$ tăng dần là 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20 và 25 ppb. (b) đường hồi quy tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc giữa I_p và $[Me^{II}]$. ĐKTN: $[Bi^{III}] = 500$ ppb; $[Axetat] = 0,1$ M; pH = 5; các ĐKTN khác như ở Hình 1

Bảng 2 cho thấy phương pháp DP-ASV dùng điện cực BiFE *in-situ* đạt được độ lặp lại và độ đúng tốt đối với cả hai kim loại: các giá trị RSD thu được đều nhỏ hơn $\frac{1}{2}RSD_H$ và độ thu hồi (Rev) 80–95%. Như vậy, có thể áp dụng phương pháp này để phân tích đồng thời lượng vết Cu và Pb trong các mẫu nước.

4 Kết luận

Phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV dùng điện cực BiFE *in-situ* trong nền đệm axetat có thể áp dụng để xác định đồng thời lượng vết Cu và Pb trong nước. Phương pháp đạt được độ nhạy cao (hay LOD thấp), độ lặp lại và độ đúng tốt khi thử áp dụng phân tích Cu và Pb trong nước máy và nước giếng. Tuy vậy, để có thể áp dụng phương pháp vào phân tích các mẫu nước tự nhiên và nước thải, cần thiết phải tiếp tục khảo sát chi tiết hơn về ảnh hưởng của các chất cản trở (các kim loại, các anion, các chất hữu cơ) đến tín hiệu hòa tan của Cu và Pb.

Tài liệu tham khảo

- Bá LH. Độc học môi trường. Hồ Chí Minh: Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TPHCM; 2001.
- Hợp NV, Phong NH, Khánh ĐV, Nghi TV. Điện cực màng Bismut cho phương pháp von-ampe hòa tan: áp dụng để xác định lượng vết chì và cadimi. Tạp chí Hoá học. 2009;47(5A):253-258.
- Stozhko NU, Malakhova NA, Fyodorov MV, Brainina KZ. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metal. Journal of Solid State Electrochemistry. 2008;12:1185-1204.
- Wang J, Lu J, Hocevar S, Farias P. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. Analytical Chemistry. 2000;72:3218-3222.
- Khánh ĐV, Dũng TC, Hợp NV, Nghi TV. Nghiên cứu phát triển điện cực màng bismut để xác định lượng vết chì và cadimi bằng phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ. Hội nghị khoa học phân tích hóa, lý và Sinh học Việt Nam lần thứ 2; 2005. Trang 232-237.
- Erika P, Ieva L, Saulius A. Determination of chromium in cement by catalytic adsorptive stripping voltammetry. Chemija. 2011;22(4):210-215.
- Xiao L, Xu H, Zhou S, Song T, Wang H, Li S, Gan W, Yuan Q. Simultaneous detection of Cd (II) and Pb (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogen-doped microporous carbon/Nafion/bismuth-film electrode. Electrochim Acta. 2014;143:143-151.
- Ruecha N, Rodthongkum N, Cate DM, Volckens J, Chailapakul O, Henry CS. Sensitive electrochemical sensor using a graphene-polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II). Analytica Chimica Acta. 2015;874:40-48.
- Pauliukaite R, Brett C. Characterization and application of bismuth-film modified carbon film electrodes. Electroanalysis. 2005;17:1354-1359.
- Keawkim K, Chuanwatanakul S, Chailapakul O, Motomizu S. Determination of lead and cadmium in rice samples by sequential injection/anodic stripping

- voltammetry using a bismuth film/crown ether/nafion modified screen-printed carbon electrode. *Food Control*. 2013;31:14-21.
11. Horwitz W, Albert R. The Concept of Uncertainty as Applied to Chemical Measurement. *Analyst*. 1997; 122:615-617.
 12. Miller JN, Miller JC. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Harlow (GB): Pearson/Prentice Hall; 2005.