

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI CHÌ VÀ CADIMI TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH BiF/ErGO-GCE

Nguyễn Đình Luyện², Hà Thùy Trang^{1,2}, Hồ Xuân Anh Vũ¹, Nguyễn Hải Phong^{1*}

¹ Trường Đại học khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

² Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Hải Phong <nhphong@hueuni.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 18-10-2023; Hoàn thành phản biện: 06-11-2023; Ngày chấp nhận đăng: 06-11-2023)

Tóm tắt. Hiện nay, phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV) sử dụng điện cực biến tính được cho là có độ chọn lọc, độ nhạy cao và giá thành rẻ. Trong nghiên cứu này, điện cực glassy carbon được biến tính bằng graphene oxide dạng khử kết hợp với màng bismuth *in situ* (BiFE/ErGO-GCE) để xác định đồng thời Cd(II) và Pb(II) trong môi trường nước. Một số thông số đã được nghiên cứu: lượng vật liệu graphene oxide, nồng độ của Bi(III) và thông số của phương pháp DP-ASV. Giới hạn phát hiện của Cd(II) và Pb(II) được xác định là 1,50 ppb và 1,39 ppb. Thêm vào đó, điện cực biến tính BiFE/ErGO-GCE cũng được áp dụng xác định đồng thời Cd(II) và Pb(II) trong hai mẫu nước sông Hương và An Cựu. Kết quả được so sánh với phương pháp khối phổ plasma cảm ứng cho kết quả có ý nghĩa.

Từ khóa: BiF/ErGO. Xác định đồng thời Cd(II) và Pb(II) và phương pháp DP-ASV

Simultaneous determination of lead and cadmium in aqueous sources by anodic stripping voltammetry method using BiF/ErGO-GCE modified electrode

Nguyen Dinh Luyen², Ha Thuy Trang^{1,2}, Ho Xuan Anh Vu¹, Nguyen Hai Phong^{1*}

¹ University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue, Hue, Vietnam

² University of Education, Hue University, 34 Le Loi, Hue, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Hai Phong <nhphong@hueuni.edu.vn>

(Received: 18 October 2023; Revised: 06 November 2023; Accepted: 06 November 2023)

Abstract. At present, the differential pulse anodic stripping voltammetry (DP-ASV) method using modified electrodes is considered as a robust method with high selectivity, sensitivity and low cost. In this study, the glassy carbon electrode was modified with reduced graphene oxide combined with a film bismuth *in-situ* (BiF/ErGO-GCE) to simultaneously determine Cd(II) and Pb(II) in aqueous source. Several parameters were studied including the amount of graphene oxide material, the concentration of Bi(III) and the parameters of the DP-ASV method. The detection limits of Cd(II) and Pb(II) were determined to be 1.50 ppb and 1.39 ppb. In addition, BiF/ErGO-GCE modified electrode was also

applied to simultaneously determine Cd(II) and Pb(II) in two water samples of Huong and An Cuu rivers. The results were compared to those of inductively coupled plasma mass spectrometry method with sactifaction.

Keywords: BiF/ErGO-GCE, determination of Cd(II) and Pb(II) and DP-ASV method

1 Mở đầu

Chì (Pb) và cadimi (Cd) là hai kim loại có độc tính cao. Sự phát thải hai kim loại này vào môi trường chủ yếu do các nguồn nhân tạo như: các ngành công nghiệp: khai thác khoáng sản, mạ điện, công nghệ điện tử, năng lượng (pin), ... ngành nông nghiệp, giao thông và các loại nước thải. Một số nguồn tự nhiên như khoáng kim loại, hoạt động phun trào của núi lửa, ... Sau khi vào môi trường không khí, đất và nước các kim loại được tích lũy theo chuỗi thức ăn và đi vào cơ thể con người gây ra các chứng bệnh hiểm nghèo và có thể dẫn đến tử vong [1].

Hiện nay, để xác định chì và cadimi một số phương pháp phân tích bao gồm quang phổ hấp thụ nguyên tử lò graphite (GFAAS) [2], quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (FAAS) [3] và quang phổ phát xạ plasma ghép nối khối phổ (ICP-MS) [4]. Các phương pháp phân tích này có giới hạn phát hiện thấp, độ nhạy cao, ... nhưng thường phải trải qua các giai đoạn tiền xử lý mẫu, nên quy trình phân tích là phức tạp, tốn thời gian và chi phí thiết bị đắt tiền nên chi phí phân tích cao [5]. Phương pháp phân tích điện hóa có ưu điểm là độ nhạy cao, chi phí phân tích thấp và việc tiền xử lý mẫu đơn giản [6]. Trong đó, phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (ASV) [7] sử dụng các điện cực biến tính bằng các loại vật liệu có kích thước nano có diện tích bề mặt lớn, dẫn điện tốt để xác định đồng thời các kim loại nói chung, chì và cadmium nói riêng trong mẫu nước [8].

Trong bài này, chúng tôi sử dụng vật liệu graphene oxide dạng khử và màng bismuth *in-situ* để biến tính điện cực glassy carbon xác định đồng thời Pb(II) và Cd(II) trong các mẫu nước

sông bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV).

2 Thực nghiệm

2.1 Thuốc thử và hóa chất

Bột graphite (< 20 μm , *Sigma-Aldrich*), sulfuric acid (H_2SO_4 98 %, Merck, Germany), phosphoric acid, (H_3PO_4 85 %, Merck, Germany), hydrochloric acid (HCl 37 %, Merck, Germany), acetic acid glacial (CH_3COOH 100%, Merck, Germany), hydrogen peroxide (H_2O_2 , 30 %, Merck, Germany), potassium permanganate (KMnO_4 , 99 %, Scharlau, Spain), Sodium acetate ($\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck, Germany).

Chất chuẩn Cd(II), Pb(II) và Bi(III) 1000 mg/L (ppm), Merck, Germany sử dụng cho quang phổ hấp thụ nguyên tử. Các dung dịch trung gian được pha chế hàng ngày bằng nước cất hai lần (Aquatron, Anh).

Các thuốc thử và dung dịch nghiên cứu đều được pha chế từ nước cất hai lần (Aquatron, Anh) trong các tất cả thí nghiệm.

2.2 Thiết bị

Hệ điện hóa với ba điện cực được sử dụng để đo tín hiệu hòa tan trong phương pháp phương pháp von-ampe hòa tan anodic xung vi phân (DP-ASV) trên thiết bị cực phổ CPA HH5, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm và Công nghệ Việt Nam chế tạo. Hệ thống máy quang phổ phát xạ plasma ghép nối khối phổ (Inductively coupled plasma mass spectroscopy, ICP-MS) Agilent 7800, Mỹ.

2.3 Tổng hợp graphite oxide

Graphite oxide (GrO) được tổng hợp từ bột graphite theo phương pháp Hummers cải tiến [9]. Dung dịch hỗn hợp gồm H_2SO_4 và H_3PO_4 đậm đặc với tỷ lệ thể tích là 9 : 1 (360 mL H_2SO_4 và 40 mL H_3PO_4) được khuấy trộn trong khoảng 30 phút bằng máy khuấy từ. Tiếp theo, thêm 3,0 g bột graphite và tiếp tục khuấy trong khoảng 60 phút cho đến khi đạt nhiệt độ phòng (25 °C). Sau đó, thêm từ từ 18,0 g $KMnO_4$ và tiếp tục khuấy trong 72 giờ (03 ngày). Cuối cùng, vật liệu được sấy 12 giờ ở nhiệt độ 60 °C.

2.4 Chế tạo điện cực rGO-GCE

Điện cực glassy carbon (GCE) được làm sạch một cách cẩn thận bằng bột Al_2O_3 0,10 μm , 0,05 μm . Sau đó, được rửa bằng rượu ethanol và nước cất một vài lần và làm khô ở nhiệt độ phòng. Tiếp theo, dung dịch huyền phù của vật liệu GO (graphene oxide) có nồng độ 1,0 mg/mL được đánh siêu âm trong 2 giờ và trước khi sử dụng để biến tính được thêm 50 μL Nafion 1% vào 1,0 mL vật liệu GO. 5,0 μL hỗn hợp được nhỏ giọt lên bề mặt GCE đã được làm sạch và làm khô dưới đèn hồng ngoại. Điện cực chế tạo như vậy được gọi là GO-GCE. Cuối cùng, khử GO thành graphene oxide dạng khử (rGO) bằng phương pháp von-ampe vòng.

2.5 Quá trình đo điện hóa

Tất cả các phép đo điện hóa được thực hiện trên thiết bị CPA HH5 Việt Nam. Điện cực biến tính trên nền GCE, sợi platinum và điện cực $Ag/AgCl/KCl$ 3 M được sử dụng là các điện cực làm việc, điện cực đối và điện cực so sánh. Điện cực biến tính rGO-GCE được sử dụng để xác định đồng thời $Cd(II)$ và $Pb(II)$ trong dung dịch đệm acetate 0,1 M, pH 5,5 và dung dịch $Bi(III)$. Các điều kiện thí nghiệm đối với phương pháp DP-ASV: thế làm giàu (E_{acc}): -1,2 V, thời gian làm giàu (t_{acc}): 120 s và thời gian nghỉ (t_{rest}): 5 s, khoảng quét

thế từ -1,2 V đến +0,6 V, tốc độ quét thế là 20 mV/s và biên độ xung (ΔE) là 50 mV.

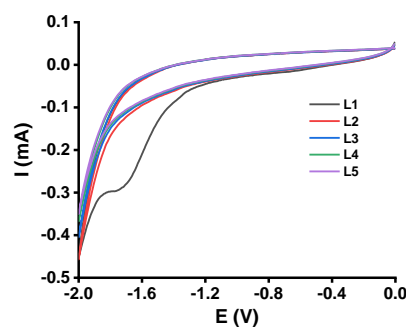
2.6 Chuẩn bị mẫu thật

Các mẫu nước bao gồm: mẫu nước sông Hương và sông An Cựu, Thành phố Huế, ngày 15/03/2023 tại cầu Giã Viên và cầu An Cựu. Tất cả các mẫu đều được axit hóa bằng H_2SO_4 đến pH từ 1 đến 2. Mẫu mang về Phòng thí nghiệm được tiến hành lọc hút chân không qua giấy lọc 0,45 μm (Nylon Membrane Filter). Tiếp theo, mẫu được chuyển vào ống thủy tinh thạch anh, thêm 1 mL H_2O_2 30% và chiếu xạ bằng bức xạ UV trên thiết bị phân hủy mẫu UV Digester 705, Metrohm trong thời gian 30 phút.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Khảo sát quá trình khử graphene oxide bằng phương pháp điện hóa

Kết quả của quá trình khử GO thành ErGO thu được ở Hình 1. Tại thế gần bằng +1,2 V trong lần quét đầu tiên có sự gia tăng của dòng catot. Điều này có thể cho thấy rằng đã có sự khử một số nhóm chức chứa oxy trên bề mặt của GO [10].



Hình 1. Các đường von-ampe vòng khử GO thành ErGO

Điều kiện thí nghiệm (DKTN): Đệm Briton Robinson 0,1 M và pH 7, khoảng quét thế: từ 0,0 V đến -2,0 V; thời gian nghỉ: 10 s; bước nhảy thế: 4 mV; tốc độ quét thế: 100 mV.s⁻¹.

Nhưng trong các lần đo thứ hai tín hiệu có xu thế giảm dần và đến các lần đo thứ 5 thì gần như không có sự gia tăng tín hiệu dòng catot. Như vậy, quá trình khử GO thành ErGO có thể đã hoàn thành. Với cách biến tính điện cực như vậy, điện cực được ký hiệu là ErGO-GCE.

3.2 Ảnh hưởng của lượng vật liệu graphene oxide và nồng độ Bi(III)

Hình 2a cho thấy tín hiệu dòng đỉnh hòa tan của Cd và Pb đều đạt cực đại khi lượng vật liệu bằng 4 μL (GO 1,0 mg/L) có sai số nhỏ với RSD tương ứng là 1,17 % và 7,55 % đối với Cd và Pb. Khi tăng lượng vật liệu lên đến 6,0 μL thì I_p của Cd và Pb giảm và sai số lớn. Điều này có thể giải thích là do bề dày của lớp vật liệu lớn, dẫn đến độ lặp lại không tốt. Mặt khác, khi tăng lượng vật liệu thì quá trình nhỏ giọt lên bề mặt điện cực phải tiến hành nhiều lần và làm khô điện cực sẽ mất nhiều thời gian. Lượng vật liệu là 4 μL , được lựa chọn là thích hợp cho các thí nghiệm tiếp theo.

Kết quả ở hình 2b cho thấy khi tăng nồng độ Bi(III) từ 50 ppb đến 250 ppb thì I_p của Cd và

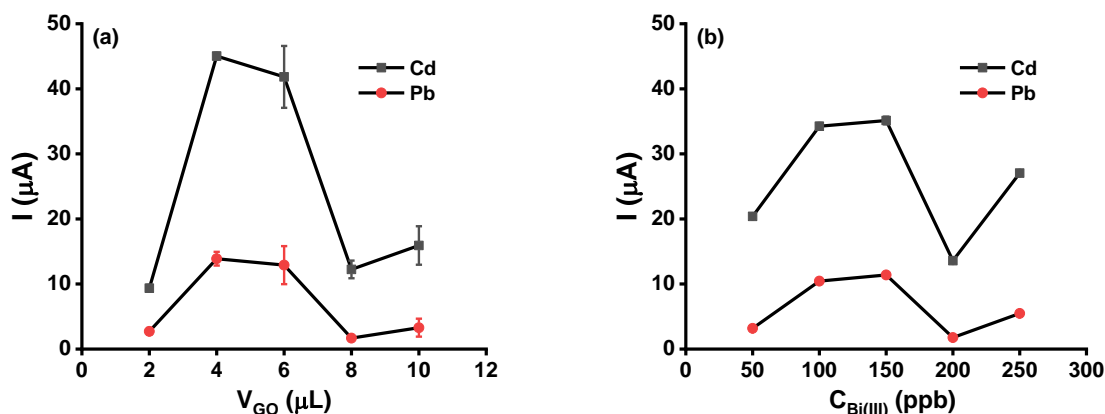
Pb đều đạt cực đại ở 150 ppb với độ lệch chuẩn tương đối thấp 1,67% với Cd và 0,84% với Pb. Với kết quả này, nồng độ Bi(III) 150 ppb là thích hợp [11].

3.3 Khảo sát ảnh hưởng của một số thông số trong phương pháp DP-ASV

Khảo sát ảnh hưởng của thế và thời gian làm giàu

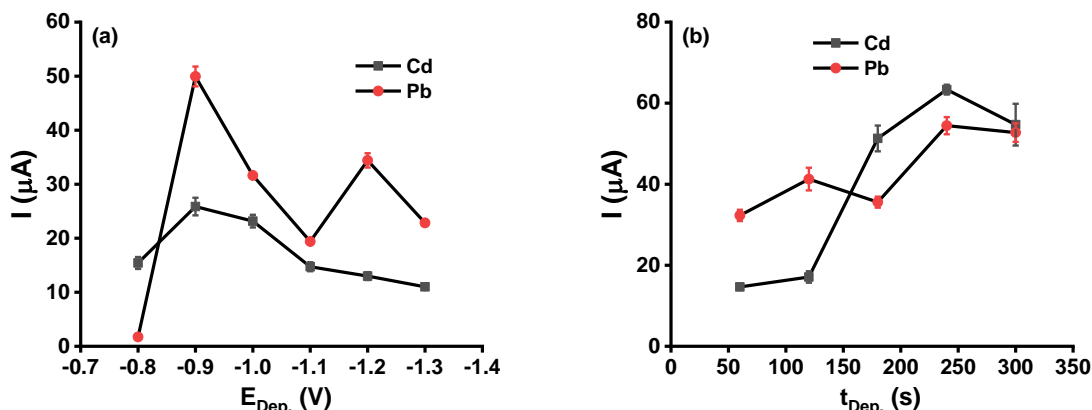
Tín hiệu hòa tan của Cd và Pb tăng mạnh khi thế giảm từ -0,8 V lên -0,9 V nhưng khi thế âm dần từ -0,9 V đến -1,3 V thì cường độ dòng đỉnh hòa tan của Cd và Pb giảm dần (Hình 3a). Điều này có thể giải thích là khi thế làm giàu âm hơn -1,0 V, có thể có một số ion kim loại trong dung dịch nghiên cứu cũng bị làm giàu, và do đó làm giảm I_p của Cd và Pb. Qua kết quả thí nghiệm giá trị thế làm giàu -0,9 V được lựa chọn.

Trong hình 3b, thì giá trị I_p của Cd và Pb đều đạt cực đại ở 240 s và có độ lặp lại tốt với RSD là 1,92% và 3,90 % đối với Cd và Pb. Do đó giá trị thời gian làm giàu 240 s được chọn để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 2. Sự biến động giá trị I_p của Cd và Pb với các lượng vật liệu (a) và ở các nồng độ của Bi(III) khác nhau (b).

ĐKTN: [HAX-Ax]: 0,1 M, pH 5,5; [Cd(II)] = [Pb(II)]: 30 ppb; thế điện phân làm giàu (E_{Dep}): -0,9 V; thời gian điện phân làm giàu (t_{Dep}): 180 s; biên độ xung (ΔE): 60 mV; khoảng quét thế: -1,2 - +0,3 V; tốc độ quét thế (v): 20 mV.s⁻¹.

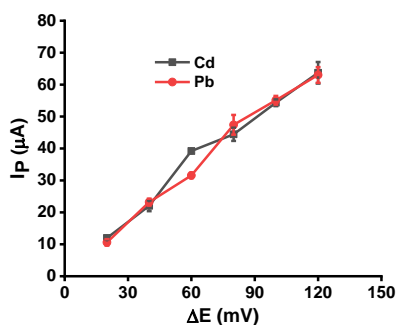


Hình 3. Sự biến động của giá trị I_p của Pb, Cd ở các thế làm giàu (a) và thời gian làm giàu (b) khác nhau

ĐKTN: Như hình 2. [Bi(III)] 150 ppb.

Khảo sát ảnh hưởng của biên độ xung

Dòng đỉnh hòa tan của Cd và Pb tăng dần và đạt cực đại ở ΔE là 120 mV (Hình 4). Nhưng việc tăng giá trị biên độ xung sẽ có xu hướng bị biến dạng hoặc/và giảm độ bền của GCE. Tại ΔE là 120 mV tín hiệu hòa tan của Cd và Pb có độ lặp lại không tốt. Nhưng, tại 100 mV thì tín hiệu hòa tan Cd và Pb cao với RSD đối với Cd và Pb là 1,94% và 2,47%. Vì vậy, biên độ xung là 100 mV được lựa chọn là thích hợp.



Hình 4. Sự biến động của giá trị I_p của Pb, Cd ở các biên độ xung khác nhau

ĐKTN: Như hình 2. [Bi(III)] 150 ppb; E_{Dep} : -0,9 V; t_{Dep} : 240 s; ΔE : từ 20 mV đến 120 mV.

3.4 Độ lặp lại, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

Kết quả xác định độ lặp lại của dòng đỉnh hòa tan của Cd(II) và Pb(II) qua thông số độ lệch chuẩn tương đối (RSD) ở ba nồng độ chỉ ra ở Bảng 1.

Bảng 1. Giá trị độ lệch chuẩn của I_p

Kim loại	Độ lệch chuẩn tương đối (%)		
	$C_{Cd(II)} = 20$ ppb; $C_{Cd(II)} = 10$ ppb.	$C_{Cd(II)} = 40$ ppb; $C_{Cd(II)} = 20$ ppb.	$C_{Cd(II)} = 60$ ppb; $C_{Cd(II)} = 30$ ppb.
Cadimi	1,94	5,28	2,19
Chì	1,96	2,72	2,47

Tất cả các giá trị RSD đều nhỏ hơn $1/2 RSD_H$ tại các nồng độ tương ứng [12]. Như vậy, độ lặp lại của dòng đỉnh hòa tan của Cd, Pb khi sử dụng điện cực biến tính BiF/ErGO-GCE trong phương pháp DP-ASV là rất tốt (Hình 5a, b, c).

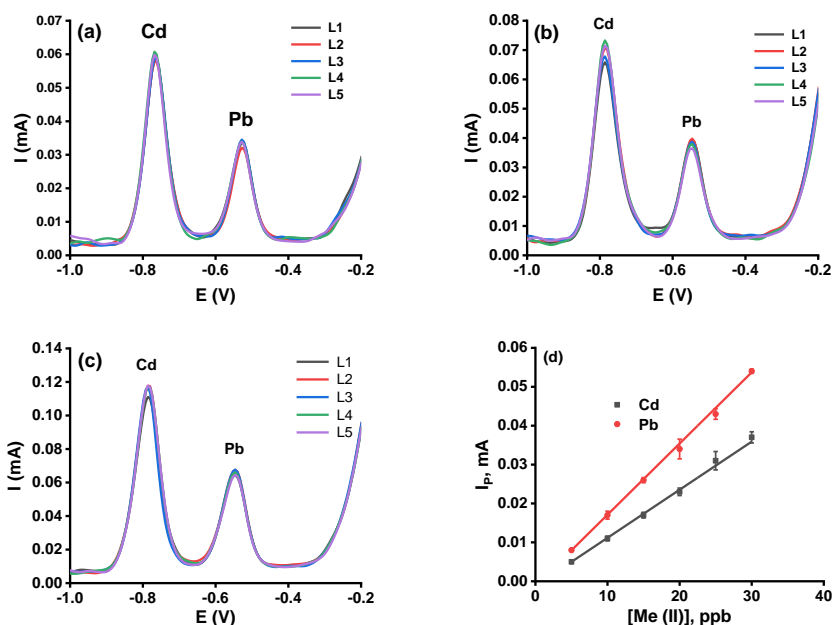
Qua hình 5d cho thấy, khi nồng độ tăng dần từ 5 ppb đến 30 ppb thì dòng đỉnh hòa tan tăng tuyến tính với nồng độ của Cd(II) và Pb(II). Phương trình đường chuẩn có dạng:

$$Cd: I_p, \text{ mA} = (-0,0019 \pm 0,0017) + (0,0013 \pm 0,0001) \cdot [Cd(II)], \text{ ppb}, R^2 = 0,9980; \quad (1)$$

Pb: $I_p, \text{ mA} = (-0,0013 \pm 0,0022) + (0,0018 \pm 0,0001) \cdot [\text{Pb(II)}], \text{ ppb}, R^2 = 0,9977.$ (2)

Và giới hạn phát hiện tương ứng của Cd và Pb là: 1,50 ppb và 1,39 ppb và giới hạn định lượng 5,01 ppb và 4,65 ppb. Kết quả này có thể

cho thấy rằng phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính BiF/ErGO-GCE có tiềm năng để xác định đồng thời Cd(II) và Pb(II) trong môi trường nước. Kết quả được so sánh với một số công trình đã công bố và trình bày ở Bảng 2.



Hình 5. Đường hồi quy tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc giữa I_p và nồng độ Cd(II) và Pb (II)

ĐKTN: Như hình 2. $[\text{Bi(III)}] 150 \text{ ppb}; E_{\text{Dep}}: -0,9 \text{ V}; t_{\text{Dep}}: 240 \text{ s}; \Delta E: 100 \text{ mV}.$

Bảng 2. So sánh kết quả xác định đồng thời Cd(II) và Pb(II) với các điện cực khác nhau đã công bố

Điện cực	Phương pháp	LOD (ppb)	Mẫu	TLTK
Bi/SNPG-GCE	DP-ASV	Pb: 0,9; Cd: 4,1	Nước máy	[11]
Bi@BAC-CPE	SqW-ASV	Pb: 0,13; Cd: 0,08	Nước máy, nước hồ	[14]
Bi/Graphene-PGE	SqW-ASV	Pb: 0,29; Cd: 0,12	Nước máy	[15]
2D-Bi/Gra-GCE	SqW-ASV	Pb: 0,30; Cd: 0,10	Nước uống	[16]
GP-naf-ex-Bi	SqW-ASV	Pb: 0,30; Cd: 0,10	Nước uống	[17]
BFCG-GCE	SqW-ASV	Pb: 0,30; Cd: 0,10	Nước uống	[18]

Bi/SNPG bismuth/sulphur and nitrogen co-doped porous graphene; Bi@BAC bismuth/biomass derived activated carbon; Bi/Graphene: graphene/bismuth nanocomposite; 2D-Bi/Gra 2D bismuthene/graphene; GP-naf-ex-Bi graphene paper_Nafon_ex-situ bismuth; BFCG Bismuth flm-coated gold; SW Square wave; DP diferential pulse; ASV anodic stripping voltammetry; DPV diferential pulse voltammetry.

3.5 Áp dụng phân tích mẫu thật

Phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực BiF/ErGO-GCE được lựa chọn để định lượng chì, cadimi trong 2 mẫu nước sông ở thành phố Huế là sông Hương và sông An Cựu. Kết quả phân tích bằng phương pháp DP-ASV được đối chiếu với kết quả phân tích bằng phương pháp khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS) và so sánh với nồng độ chì, cadimi tối đa cho phép đối với nước sinh hoạt, theo QCVN 08MT: 2015/BTNMT [13]. Kết quả phân tích hai mẫu nước sông được trình bày ở Bảng 3.

Qua Bảng 3 cho thấy hàm lượng chì, cadimi trong hai mẫu nước sông đều thấp hơn giới hạn phát hiện và rất thấp so với giá trị nồng độ tối đa cho phép đối với nước sinh hoạt, theo QCVN 08MT:2015/BTNMT. Điều này cho thấy nước sông Hương và nước sông An Cựu chưa có dấu hiệu ô nhiễm Pb và Cd tại thời gian và địa điểm lấy mẫu nước.

Mặt khác, kết quả phân tích hàm lượng chì và cadimi bằng phương pháp ICP-MS cũng không phát hiện được. Như vậy, phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính BiF/ErGO-GCE là đáng tin cậy.

Bảng 3. Kết quả phân tích hàm lượng Cd, Pb trong mẫu nước sông Hương và sông An Cựu bằng hai phương pháp khác nhau

Mẫu	Cd			Pb		
	DP-ASV	ICP-MS	QCVN ^(b)	DP-ASV	ICP-MS	QCVN ^(b)
Sông Hương	< LOD	< LOD ^(a)	5 ppb	< LOD	< LOD ^(a)	10 ppb
Sông An Cựu	< LOD	< LOD ^(a)	5 ppb	< LOD	< LOD ^(a)	10 ppb

^(a): Giới hạn phát hiện của phương pháp ICP-MS với Cd(II): 0,14 ppb và Pb(II): 0,88 ppb. ^(b): [13].

4 Kết luận

Đã tổng hợp được vật liệu graphene oxide và graphene oxide dạng khử dùng để biến tính điện cực glassy carbon để phân tích đồng thời ion Cd(II) và Pb(II) trong môi trường nước bằng phương pháp DP-ASV. Đồng thời cũng đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của việc biến tính điện cực BiF/ErGO-GCE, một số thông số của phương pháp DP-ASV và đánh giá độ tin cậy của phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính BiF/ErGO-GCE là rất có tiềm năng. Kết quả đã áp dụng phân tích đồng thời Cd(II) và Pb(II) trong hai mẫu nước sông Hương và sông An Cựu ở Thành phố Huế cho kết quả đều nhỏ hơn so với giới hạn phát hiện và theo QCVN 08MT:2015/BTNMT đối với nước mặt.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam, mã số: B2021-DHH-09.

Tài liệu tham khảo

- Saeed AA, Singh B, Nooredeen Abbas M, Dempsey E. Evaluation of Bismuth Modified Carbon Thread Electrode for Simultaneous and Highly Sensitive Cd (II) and Pb (II) Determination. *Electroanalysis*. 2016;28(9):2205-2213.
- Valasques GS, dos Santos AMP, de Souza VS, Teixeira LSG, Alves JPS, de Jesus Santos M, et al. Multivariate optimization for the determination of cadmium and lead in crude palm oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsion breaking. *Microchemical Journal*. 2020;153:104401.

3. Altunay N, Elik A, Bingöl D. Simple and Green Heat-Induced Deep Eutectic Solvent Microextraction for Determination of Lead and Cadmium in Vegetable Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry: a Multivariate Study. *Biological Trace Element Research*. 2020;198(1):324-31.
4. Mohammed Nawi A, Chin S-F, Jamal R. Jamal Simultaneous analysis of 25 trace elements in micro volume of human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Practical Laboratory Medicine*. 2020;18:e00142.
5. Oularbi L, Turmine M, El Rhazi M. Preparation of novel nanocomposite consisting of bismuth particles, polypyrrole and multi-walled carbon nanotubes for simultaneous voltammetric determination of cadmium(II) and lead(II). *Synthetic Metals*. 2019;253:1-8.
6. Yıldız C, Eskiköy Bayraktepe D, Yazan Z. Highly sensitive direct simultaneous determination of zinc^{II}, cadmium^{II}, lead^{II}, and copper^{II} based on in-situ-bismuth and mercury thin-film plated screen-printed carbon electrode. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2021;152(12):1527-37.
7. Wang J. *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and applications*. New York: VCH Publishers Inc; 1985.
8. Baghayeri M, Alinezhad H, Fayazi M, Tarahomi M, Ghanei-Motlagh R, Maleki B. A novel electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with dendrimer functionalized magnetic graphene oxide for simultaneous determination of trace Pb(II) and Cd(II). *Electrochimica Acta*. 2019;312:80-8.
9. Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*. 2010;4(8):4806-14.
10. Rocha DP, Dornellas RM, Cardoso RM, Narciso LCD, Silva MNT, Nossol E, et al. Chemically versus Electrochemically Reduced Graphene Oxide: Improved amperometric and voltammetric sensors of phenolic compounds on higher roughness surfaces. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;254:701-8.
11. Liu F, Huang W, Zhang Z, Zhang C, Huang Q, Xiang G, et al. Simultaneous detection of Cd²⁺ and Pb²⁺ with a bismuth flm/sulfur and nitrogen co-doped porous graphene electrode. *International Journal of Electrochemical Science*. 2021;16(6):210610.
12. Horwitz W, Albert R. Quality issues the concept of uncertainty as applied to chemical measurements. *Analyst*. 1997;122(6):615-7.
13. Bộ TN&MT. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt. QCVN 08MT:2015/BTNMT. Hà Nội; 2015
14. Zhu X, Liu B, Chen S, Wu L, Yang J, Liang S, et al. Ultrasensitive and simultaneous electrochemical determination of Pb²⁺ and Cd²⁺ based on biomass derived lotus root-like hierarchical porous carbon/bismuth composite. *Journal of The Electrochemical Society*. 2020;167(8):087505.
15. Kiliç HD, Kizil H. Simultaneous analysis of Pb²⁺ and Cd²⁺ at graphene/bismuth nanocomposite flm-modified pencil graphite electrode using square wave anodic stripping voltammetry. *Anal Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2019;411(30):8113-21.
16. Lazanas AC, Tsirka K, Paipetis AS, Prodromidis MI. 2D bismuthene/graphene modified electrodes for the ultra-sensitive stripping voltammetric determination of lead and cadmium. *Electrochimica Acta*. 2020;336:135726.
17. Scandurra A, Ruffino F, Urso M, Grimaldi MG, Mirabella S. Disposable and low-cost electrode based on graphene paper-nafon-bi nanostructures for ultra-trace determination of Pb(II) and Cd(II). *Nanomaterials*. 2020;10(8):1620.
18. Bahinting SED, Rollon AP, Garcia-Segura S, Garcia VCC, Ensano BMB, Abarca RRM, et al. Bismuth flmcoated gold ultramicroelectrode array for simultaneous quantification of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry. *Sensors*. 2021;21(5):1811.