

TỔNG HỢP GRAPHEN OXIT DẠNG KHỬ TỪ GRAPHIT VÀ ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH Cd (II) VÀ Pb (II) TRONG MẪU NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON – AMPE HOÀ TAN

HÀ THUỶ TRANG^{1,*}

NGUYỄN HẢI PHONG², NGUYỄN ĐÌNH LUYỆN¹

¹Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

²Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

*Email: hathuytrang@dhsphue.edu.vn

Tóm tắt: Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp graphene oxit dạng khử (ERGO) từ graphit bằng phương pháp Hummers cải tiến và phương pháp von – ampe vòng. Ứng dụng vật liệu vừa tổng hợp vào phân tích đồng thời hàm lượng kim loại cadmium và chì trong ba mẫu nước thải đô thị bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV). Kết quả thẩm định phương pháp cho thấy giá trị LOD trung bình và LOQ trung bình thấp, lần lượt là: $1,38 \pm 0,17$ (n = 4) ppb và $4,89 \pm 0,77$ (n = 4) ppb đối với Cd(II); $4,67 \pm 1,39$ (n = 4) ppb và $15,7 \pm 4,63$ (n = 4) ppb đối với Pb(II); giữa cường độ dòng đỉnh hòa tan và nồng độ của Cd(II) và Pb(II) có hệ số tương quan là khá lớn, $r \geq 0,990$; độ đúng tốt với giá trị độ thu hồi (Rev) dao động trong khoảng từ 85,8 % đến 115,4 %. Hàm lượng Cd và Pb trong ba mẫu nước thải phân tích đều nhỏ hơn mức A của quy chuẩn QCVN 08: 2015/BTNMT.

Từ khóa: GO, ERGO, DP-ASV, xác định Cd(II) và Pb(II).

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngày nay, cùng với sự phát triển mạnh mẽ của quá trình công nghiệp hóa, hiện đại hóa thì môi trường nước cũng ngày càng bị ô nhiễm hơn. Sự ô nhiễm kim loại nặng do lượng rác thải sinh hoạt và chất thải công nghiệp từ nhiều cơ sở sản xuất chưa được xử lý đúng cách. Các kim loại nặng gây ô nhiễm môi trường có thể xâm nhập vào cơ thể qua đường hô hấp, đường miệng, qua da,... với hàm lượng vượt quá giới hạn cho phép sẽ gây bệnh hoặc ngộ độc cơ thể [9]. Do vậy, việc nghiên cứu đánh giá, xử lý kim loại nặng gây ô nhiễm có ý nghĩa hết sức quan trọng [2].

Để xác định được các kim loại nặng có trong nguồn nước đòi hỏi sử dụng phương pháp phân tích có độ nhạy và độ chọn lọc cao, xác định chính xác lượng vết (cỡ 10^{-6} M) và siêu vết (cỡ 10^{-9} M). Trong các phương pháp phân tích hóa lý (phân tích công cụ), các phương pháp phân tích điện hóa nói chung và phương pháp von - ampe hòa tan (SV) nói riêng là phương pháp có nhiều ưu điểm: độ nhạy, độ chính xác, tính chọn lọc cao và giới hạn phát hiện thấp, đặc biệt chi phí thiết bị và chi phí phân tích rẻ và do đó, rất thích hợp cho việc xác định các lượng vết kim loại [3], [4], [10].

Trên thế giới đã có một số nghiên cứu phát triển phương pháp von - ampe hòa tan (SV) để xác định kim loại nặng, nhưng chủ yếu là sử dụng điện cực giọt thủy ngân treo

(HMDE) hoặc điện cực giọt thủy ngân tĩnh (SMDE) là các loại điện cực đắt tiền và hiếm có trong phòng thí nghiệm ở nước ta. Để khắc phục nhược điểm của các loại điện cực này đã có rất nhiều nghiên cứu phát triển điện cực mới [6], [8]. Theo hướng đó, chúng tôi đã và đang nghiên cứu phát triển một loại điện cực mới đó là sử dụng graphene oxit dạng khử điện hoá (ERGO) để biến tính điện cực nhằm ứng dụng phân tích kim loại cadmium và chì. Điện cực này dễ chế tạo trong phòng thí nghiệm, rẻ tiền, độ nhạy tốt, giới hạn phát hiện thấp và thân thiện môi trường.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ, hoá chất

Thiết bị, dụng cụ được sử dụng như sau:

- Các dụng cụ thủy tinh như buret, bình định mức đều được rửa sạch trước khi dùng bằng cách ngâm qua đêm trong dung dịch HNO_3 2 M, rửa lại bằng nước cất 2 lần;
- Thiết bị máy phân tích cực phổ đa năng VA 797 Computrace đo các đường von-ampe vòng, von-ampe hòa tan anot xung vi phân.

Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu là các hoá chất tinh khiết: Graphite bột, (Sigma-Aldrich, USA); Axit sunfuric (H_2SO_4) 98 % ($d = 1,84 \text{ g/mL}$, Merck, Đức); Axit o-phosphoric (H_3PO_4) 85 % ($d = 1,71 \text{ g/mL}$, Merck, Đức); Kali pemanganat (KMnO_4) tinh thể (Scharlau, Tây Ban Nha), đệm Briton Robinson 0,02 M ($\text{pH} = 7$).

2.2. Phương pháp phân tích

Phương pháp von-ampe vòng (CV) dùng để khử graphene oxit thành graphene oxit dạng khử điện hóa (ERGO) [5].

Phương pháp von - ampe hòa tan anot xung vi phân (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry – DP-ASV) được sử dụng để tiến hành nghiên cứu định lượng chất phân tích trong dung dịch nghiên cứu và mẫu thực tế.

Quy trình thí nghiệm của phương pháp DP-ASV được thực hiện qua các bước như sau:

- Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu bao gồm đệm axetat 1 M, $\text{pH} 4,5$; chất phân tích và nước cất hai lần (nước sạch);
- Phương pháp DP-ASV được tiến hành qua hai giai đoạn đó là giai đoạn làm giàu và giai đoạn hòa tan.
- Chuẩn bị điện cực glassy carbon nền: Điện cực glassy carbon (than thủy tinh - GCE) có đường kính là $2,8 \pm 0,1 \text{ mm}$, được chuẩn bị như sau:
 - + Tiến hành mài GCE bằng bột oxit nhôm chuyên dụng (có kích thước hạt $0,05 \mu\text{m}$) trên một tấm vải ni.
 - + Ngâm GCE sau khi mài trong dung dịch HNO_3 2 M trong khoảng thời gian 15 phút. Cuối cùng, rửa bằng rượu etylic và nước cất hai lần. Để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.
- Quá trình biến tính GCE bằng kỹ thuật nhỏ giọt (drop - casting) như sau:

+ GrO sau khi tổng hợp được phân tán vào dung môi thích hợp nhờ sự trợ giúp của siêu âm với một nồng độ vật liệu xác định, thường là 1,0 mg/mL.

+ Sử dụng micropipet nhỏ giọt với một thể tích xác định GO (ở đây sử dụng 5 μ l) lên bề mặt GCE đã được làm sạch và để yên ở nhiệt độ phòng hoặc có thể chiếu sáng bằng đèn tungsten 40 W hoặc sấy ở nhiệt độ 60°C.

Sau khi dung môi bay hơi hoàn toàn, điện cực sẵn sàng làm việc.

2.3. Chuẩn bị mẫu

- Tần suất lấy mẫu: 2 ngày/1 lần. Thời gian và điều kiện thời tiết được nêu trong bảng 1.

Bảng 1. Thời gian và điều kiện thời tiết của các lần lấy mẫu

STT	Lần lấy mẫu	Thời gian	Điều kiện thời tiết
1	Lần 1	10/5/2020	Nắng
2	Lần 2	12/5/2020	Nắng
3	Lần 3	14/5/2020	Nắng nhẹ

- Thông tin các điểm lấy mẫu được nêu ra ở bảng 2.

Bảng 2. Mô tả vị trí các điểm lấy mẫu

Lần lấy mẫu	Điểm lấy mẫu	Vị trí lấy mẫu		
		Tọa độ		Ghi chú
		Kinh độ	Vĩ độ	
1	AC1	107°35'31''Đ	16°27'24''B	Cầu Kho Rèn
2	AC1	107°35'31''Đ	16°27'24''B	Cầu Kho Rèn
3	AC1	107°35'31''Đ	16°27'24''B	Cầu Kho Rèn

- Quy cách lấy mẫu: tại điểm lấy mẫu tiến hành lấy mẫu tại độ sâu 0÷1m. Quy cách lấy mẫu tuân theo các hướng dẫn quy định trong TCVN 6663-1: 2011.

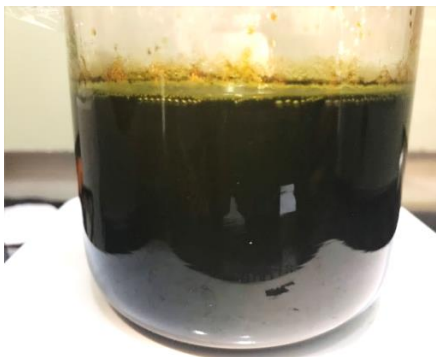
- Xử lý và bảo quản mẫu: mẫu được đựng trong chai nhựa sạch, mang về phòng thí nghiệm, axit hóa mẫu bằng HNO₃ đến pH từ 1,0 đến 2,0; tiến hành lọc để loại bỏ chất rắn lơ lửng qua giấy lọc Sartorius ($\phi = 0,45 \mu$ m). Làm giàu mẫu bằng phương pháp cô cạn. Sau đó được bảo quản trong tủ lạnh ở nhiệt độ $\leq 4^\circ\text{C}$. Thời gian lưu mẫu không quá 1 tháng kể từ ngày lấy mẫu.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp graphen oxit dạng khử

Graphit oxit được tổng hợp bằng phương pháp Hummers cải tiến với tỉ lệ H₂SO₄ : H₃PO₄ = 9 : 1 (V/V).

Sau khi thu được sản phẩm GrO, lựa chọn dung môi để phân tán GrO nhờ trợ giúp bằng siêu âm và thu được sản phẩm GO.

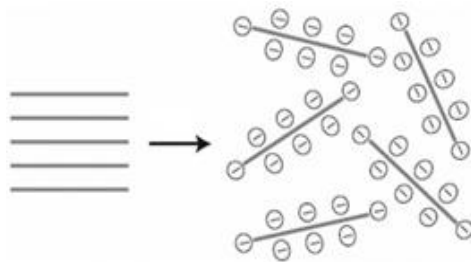


Hình 1. Hình ảnh quá trình tổng hợp GrO từ G theo phương pháp Hummers cải tiến

Graphit oxit là sản phẩm trung gian quan trọng trong quá trình tổng hợp graphen oxit. GO thu được thông qua khuấy cơ học hoặc siêu âm GrO trong dung môi hữu cơ phân cực hoặc dung môi nước. Phương pháp siêu âm đảm bảo việc bóc tách nhanh hơn và hiệu quả hơn. Phân tán GrO vào nước bằng cách siêu âm trong 5 giờ, dưới tác dụng của sóng siêu âm, lực tĩnh điện giữa các nhóm chức chứa oxi và dung môi phân cực thì graphit oxit sẽ được tách ra thành các mảng đơn lớp graphen oxit (hình 2b).



Hình 2a. Hình ảnh của GrO tổng hợp nhưng chưa sấy



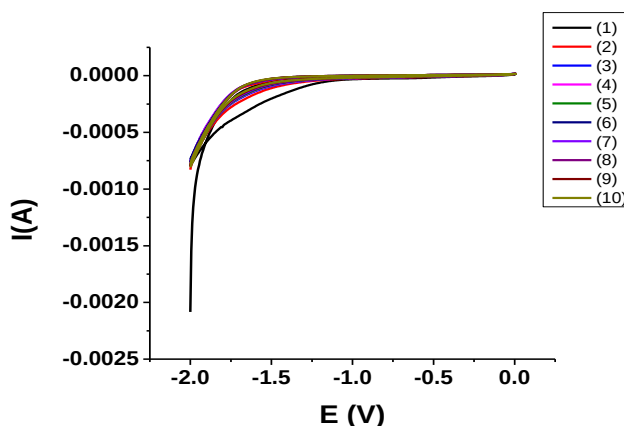
Hình 2b. Quá trình bóc tách graphit oxit trong dung môi nước bằng siêu âm

Từ sản phẩm GO tổng hợp được tiến hành xây dựng quy trình khử graphen oxit (GO) thành graphen oxit dạng khử điện hóa (ERGO) bằng phương pháp von - ampe vòng.

3.2. Tổng hợp vật liệu graphen oxit dạng khử điện hoá (ERGO)

Kết quả của quá trình khử GO thành ERGO sử dụng phương pháp von – ampe vòng thu được ở hình 3.

Qua hình cho thấy, tại thế gần bằng $-1,0$ V trong lần quét đầu tiên có sự gia tăng của dòng catot. Điều này có thể khẳng định rằng đã có sự khử một số nhóm chức chứa oxy trên bề mặt của GO. Nhưng trong các lần đo thứ hai tín hiệu có xu thế giảm dần và đến các lần đo thứ 9 và 10 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.

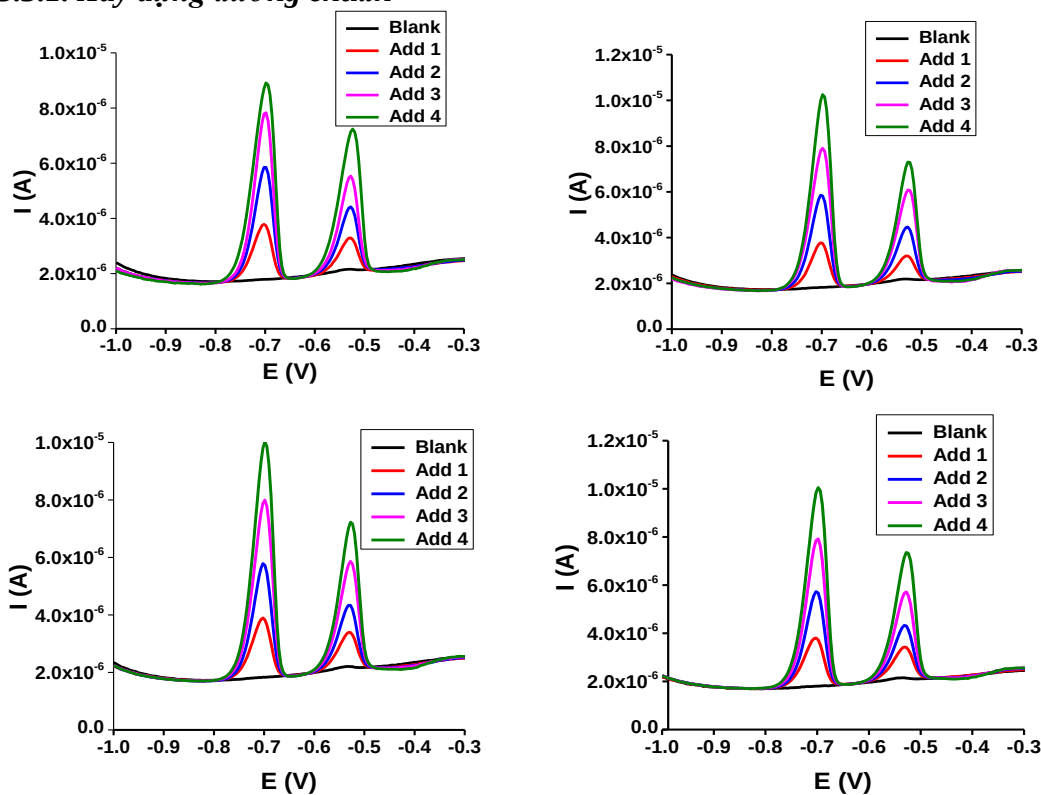


Hình 3. Các đường von-ampe vòng khử GO thành ERGO

ĐKTN: đệm Briton Robinson 0,02 M, pH = 7; E_{range} : $-2V \div 0V$; $t_{rest} = 10s$; $U_{step} = 4 mV$; $v = 100 mV/s$.

3.3. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích

3.3.1. Xây dựng đường chuẩn



Hình 4. Các đường DP-ASV của Cd(II) và Pb(II) trong dung dịch đệm axetat và các lần thêm chuẩn

ĐKTN: đệm axetat 0,1 M, pH = 4,5; $[Hg(II)] = 100 ppm$; $E_{dep} = -1,0 V$; $t_{Dep} = 60 s$; E_{range} : $-1,0 V - +0,5 V$; $U_{step} = 6 mV$; $v = 20 mV/s$; $\Delta E = 50 mV$; mỗi lần thêm 10 ppb mỗi kim loại.

Trước hết tiến hành xây dựng đường chuẩn xác định đồng thời Pb(II) và Cd(II) bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV) sử dụng điện cực màng thủy ngân (MFE) *in situ* trên điện cực glassy carbon (GCE) biến tính bằng graphene oxit dạng khử điện hóa (ERGO) được ký hiệu là MFE/ERGO/GCE. Kết quả sau bốn lần đo lặp lại được chỉ ra ở hình 4.

Từ kết quả ở hình 4, Tiến hành xây dựng phương trình hồi quy tuyến tính biểu diễn mối quan hệ giữa I_p (μA) và nồng độ của hai kim loại Cd(II) và Pb(II) (ppb) dạng $I_p = (a \pm \varepsilon_a) + (b \pm \varepsilon_b)x$. Thu được kết quả ở bảng 1. Các kết quả ở bảng không tính đến đường đo đầu tiên, bởi vì đối với Cd(II) không xác định được I_p .

Bảng 3. Các giá trị cường độ dòng đỉnh (I_p) của mẫu nền và các lần thêm chuẩn

Nồng độ thêm, ppb	I_p (μA) – lần 1		I_p (μA) – lần 2		I_p (μA) – lần 3		I_p (μA) – lần 4	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
0	0	0,0653	0	0,0946	0	0,0873	0	0,0914
10	2,01	1,27	1,95	1,13	2,06	1,32	1,98	1,36
20	4,06	2,37	4,03	2,41	3,95	2,27	3,90	2,27
30	6,02	3,53	6,06	4,06	6,16	3,75	6,07	3,64
40	7,10	5,25	8,42	5,26	8,18	5,18	8,18	5,30

Bảng 4. Các giá trị của phương trình hồi quy tuyến tính đối với Cd(II) và Pb(II)

Các thông số	Cd(II)				Pb(II)			
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4
a	0,490	-0,245	-0,055	-0,160	-0,170	-0,295	-0,135	-0,155
b	0,172	0,214	0,206	0,208	0,131	0,140	0,131	0,132
r	0,9911	0,9994	0,9996	0,9997	0,9937	0,9981	0,9957	0,9919
$S_{y/x}$	0,097	0,116	0,093	0,083	0,233	0,133	0,193	0,267
LOD	1,355	1,620	1,354	1,201	5,336	2,836	4,431	6,062
LOQ	5,641	5,421	4,515	3,990	17,79	9,50	14,73	20,23

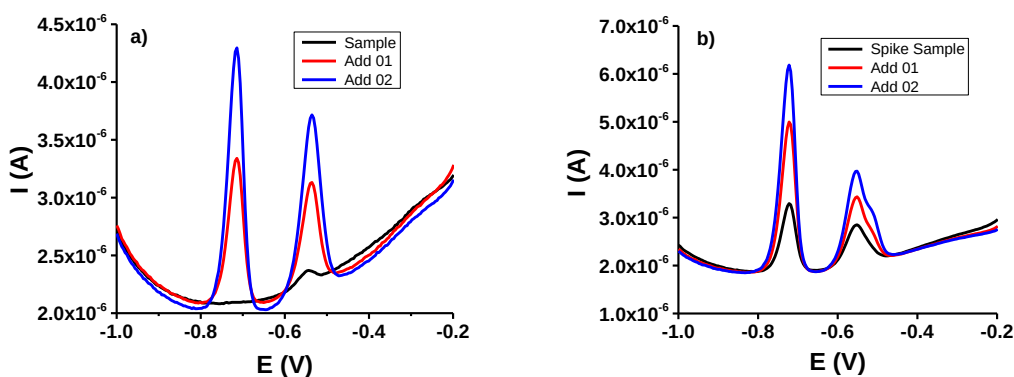
Từ giá trị trong bảng 4, xác định được giá trị LOD trung bình là $1,38 \pm 0,17$ ($n = 4$) ppb và LOQ trung bình là $4,89 \pm 0,77$ ($n = 4$) ppb đối với Cd(II). Đối với Pb(II) là $4,67 \pm 1,39$ ($n = 4$) ppb và LOQ trung bình là $15,6 \pm 4,63$ ($n = 4$) ppb. Từ các kết quả tính toán nhận thấy rằng:

- Giữa cường độ dòng hòa tan và nồng độ của Cd(II) và Pb(II) có hệ số tương quan là khá lớn, $r \geq 0,990$.
- Giới hạn phát hiện đối với cả hai kim loại là khá thấp, trong đó với Cd(II) nhỏ hơn 3,4 lần so với Pb(II). Như vậy, phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực MFE/ERGO/GCE

có thể xác định đồng thời Cd(II) và Pb(II) trong một số mẫu môi trường mà không qua giai đoạn làm giàu như chiết lỏng – lỏng hay chiết pha rắn,...

3.3.2. Đánh giá độ đúng của phương pháp

Đánh giá độ đúng của phương pháp phân tích bằng cách xác định độ thu hồi trên mẫu thật. Mẫu thật được lựa chọn là mẫu nước mặt. Tiến hành phân tích định lượng đồng thời Cd(II) và Pb(II) trong mẫu thật và mẫu thật thêm chuẩn bằng phương pháp DP-ASV dùng điện cực biến tính MFE/ERGO/GCE. Kết quả thu được ở hình 5 và bảng 3.



Hình 5. Các đường DP-ASV của Cd(II) và Pb(II) của mẫu thật (a) và mẫu thật thêm chuẩn (b).

Bảng 5. Giá trị độ thu hồi khi xác định đồng thời Cd(II) và Pb(II)

Kim loại	C ₁ , ppb (TB ± Sd, n = 3)	C ₀ , ppb (TB ± Sd, n = 3)	C ₂ , ppb (TB ± Sd, n = 3)	Rev (%)
Cd(II)	0,31 ± 0,12	10	8,89 ± 0,34	85,8
Pb(II)	1,06 ± 0,01	10	12,62 ± 0,21	115,4

Qua kết quả ở bảng 5, nhận thấy giá trị độ thu hồi (Rev) dao động trong khoảng từ 85,8 % đến 115,4 %. Theo AOAC, ở nồng độ chất phân tích là 10 ppb thì Rev cho phép từ 80 % đến 120 %. Như vậy, khi so sánh với AOAC ở nồng độ 10 ppb là hoàn toàn chấp nhận được. Vì vậy, phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính MFE/ERGO/GCE là có độ đúng tốt.

3.4. Xác định hàm lượng kim loại Pb và Cd trong mẫu nước thải

Bảng 6. Kết quả phân tích nồng độ của Cd(II) và Pb(II) trong ba mẫu nước thải đô thị

Mẫu	Kim loại	TB ± Sd (n = 3)	RSD(%)	QCVN-08-2015/BTNMT			
1	Cd ^{II} (ppb)	0,36 ± 0,03	8,33	Cd (ppb)		Pb (ppb)	
	Pb ^{II} (ppb)	1,33 ± 0,05	3,76	A	B	A	B
2	Cd ^{II} (ppb)	0,31 ± 0,02	6,45	5	10	20	50
	Pb ^{II} (ppb)	1,06 ± 0,01	0,94				
3	Cd ^{II} (ppb)	0,99 ± 0,02	2,02				
	Pb ^{II} (ppb)	1,09 ± 0,02	1,83				

Tiến hành phân tích đồng thời Cd(II) và Pb(II) trong ba mẫu nước thải đô thị thải ra sông An Cựu. Kết quả phân tích ba mẫu nước thải được chỉ ra ở bảng 6.

Qua kết quả phân tích nồng độ của Cd(II) và Pb(II) trong ba mẫu, chúng tôi đưa ra một số nhận xét như sau:

- Giá trị độ lệch chuẩn tương đối của hàm Horwitz (RSD_H) ở các nồng độ xấp xỉ 0,5; 1,0 và 1,5 ppb lần lượt là 50,23; 45,26 và 42,58 %. Như vậy so với giá trị RSD thu được ở bảng 6 thì các kết quả đều nhỏ hơn RSD_H ở các nồng độ của Cd(II) và Pb(II). Do đó, các kết quả phân tích đều có độ lặp lại là chấp nhận được.

- Khi so sánh kết quả ở bảng 6 đối với hai kim loại Cd(II) và Pb(II) với QCVN 08: 2015/BTNMT nhận thấy các kết quả đều nhỏ hơn mức A của quy chuẩn đối với nước mặt lục địa dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt. Điều này có thể khẳng định rằng nước thải đô thị tại khu vực lấy mẫu chưa có dấu hiệu ô nhiễm Cd(II) và Pb(II).

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công graphit oxit (GrO) từ graphit (G) bằng phương pháp Hummers cải tiến sử dụng các hợp chất oxy hóa mạnh H_2SO_4 , H_3PO_4 , $KMnO_4$ ở nhiệt độ phòng và sử dụng phương pháp von – ampe vòng để tổng hợp graphen oxit dạng khử điện hóa (ERGO). Phương pháp DP – ASV sử dụng điện cực biến tính MFE/ERGO/GCE để phân tích hàm lượng của Cd^{II} và Pb^{II} trong ba mẫu nước thải trên sông An Cựu là đáng tin cậy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bùi Thị Thanh Loan (2019). *Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu graphen oxit bằng phương pháp điện hóa*, Luận văn Thạc sĩ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội.
- [2] Phạm Luận (1999). *Giáo trình hướng dẫn về những vấn đề cơ sở của các kỹ thuật xử lý mẫu phân tích (phần 1)*, Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [3] Từ Vọng Nghi, Trần Chương Huyền, Phạm Luận (1990). *Cơ sở lý thuyết phân tích một số phương pháp phân tích điện hóa hiện đại*, Hà Nội.
- [4] Hoàng Nhân (2005). *Hóa học vô cơ, Tập 2*, NXB Giáo dục, Hà Nội.
- [5] Nguyen Hai Phong, Tran Thanh Tam Toan, Mai Xuan Tinh, Tran Ngoc Tuyen, Tran Xuan Mau, Dinh Quang Khieu (2018). Simultaneous Voltammetric Determination of Ascorbic Acid, Paracetamol, and Caffeine Using Electrochemically Reduced Graphene-Oxide-Modified Electrode, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2018, Article ID 5348016, 15 pages.
- [6] Nguyễn Thị Anh Thư (2019). *Nghiên cứu biến tính graphen oxit dạng khử và ứng dụng*, Luận văn Tiến sĩ Hóa học, Đại học Sư phạm, Đại học Huế.
- [7] Hummer W. S., Offeman R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, pp. 1339-1339.
- [8] Hummer W. S., Offeman R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, pp. 1339-1339.

- [9] Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z.Z., Slesarev A., Alemany L.B. and Tour J.M, (2010). *Improved Synthesis of Graphene Oxide*, American Chemical Society Nano, Vol. 4, pp. 4806-4814.
- [10] Morais S. Costa F. G., Pereira M.L (2012). *Heavy metal and human health*, Environmental Health, Vol.10, Iss.8, pp. 227-246.
- [11] Soylak M, Elci L, Dogan M. (1999). Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, cobalt, copper, lead and nickel in chemical grade potassium salts after an enrichment and separation procedure, *Journal of trace microprobe techniques*, pp. 149-156.

Title: SYNTHESIS OF REDUCED GRAPHENE OXIDE FROM GRAPHITE AND APPLICATION OF ANALYSIS Cd(II) AND Pb(II) IN WASTEWATER SAMPLES BY STRIPPING VOLTAMMETRY

Abstract: In this paper, we report the results of synthesizing reduced-form graphene oxide (ERGO) from graphene by the improved Hummers synthesis and the cyclic voltammetry (CV) methods. The newly synthesized material was applied in simultaneous analysis of Cd and Pb metals in three urban wastewater samples by the differential pulse anodic stripping voltammetry (DP-ASV). Method evaluation results show that the average LOD and LOQ are low, respectively: $1,383 \pm 0,174$ (n = 4) ppb and $4,892 \pm 0,774$ (n = 4) ppb for Cd(II); $4,666 \pm 1,391$ (n = 4) ppb and $15,56 \pm 4,626$ (n = 4) ppb for Pb(II); between the intensity of peak dissolved current and concentration of Cd (II) and Pb (II), the correlation coefficient is quite large, $r \geq 0,990$; good accuracy with the recovery value (Rev) ranges from 85,8 % to 115,4 %. The content of cadmium and lead in three wastewater samples is less than the A level of QCVN 08: 2015/BTNMT for surface water for domestic use.

Keywords: GO, ERGO, DP-ASV, determination of Cd(II) and Pb(II).