

**NGHIÊN CỨU HOÀN THIỆN PHƯƠNG PHÁP VON – AMPE HÒA TAN
VỚI ĐIỆN CỰC PASTE NANOCACBON BIẾN TÍNH BẰNG OXIT BITMUT
ĐỂ XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG VẾT KIM LOẠI**

Đến tòa soạn 16 - 6 - 2015

Nguyễn Thị Thu Phương

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

Trịnh Xuân Giản

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

**RESEARCH ON IMPROVEMENT OF STRIPPING VOLTAMMETRY WITH
MODIFIED CARBON NANOTUBES PASTE ELECTRODE BY BISMUTH OXIDE
TO DETERMINE TRACE LEVELS OF METALS**

A modified carbon nanotubes paste electrode by bismuth oxide (Bi_2O_3 -CNTPE) in situ was fabricated and applied in differential pulse anodic Stripping Voltammetry (DP-ASV) to determine Cd (II), In (III) and Pb (II) amounts in water samples (river water, lake water). The proposed method was validated determining Pb(II) in certified reference marine sediment (MESS-2) with satisfactory results. The method was validated by comparing the results obtained with those provided by application of the atomic absorption spectrometry.

1. MỞ ĐẦU

Đã có nhiều nghiên cứu về chế tạo điện cực sử dụng cho phương pháp Von-Ampe hòa tan (SV) ở Việt Nam và trên thế giới. Ở Việt Nam, năm 2008, đã chế tạo thành công điện cực biến tính đầu tiên - điện cực paste cacbon biến tính bằng HgO để phân tích đồng thời hàm lượng Pb, Cd, Zn và Cu. Công trình này sử dụng nguyên liệu chế tạo điện cực truyền thống là bột than mềm (paste cacbon) [1]. Năm 2011, đã có nghiên cứu sử dụng nafion làm chất biến tính, sau

đó tạo màng Bi *in situ* phân tích hàm lượng Cd bằng phương SV hấp phụ [2]. Năm 2012, lần đầu tiên ở Việt Nam đã sử dụng ống nanocarbon trong chế tạo điện cực và đã tạo màng bitmut trên nền paste nanocarbon xác định đồng thời hàm lượng Pb, Cd, In với nền điện ly là đệm axetat và KBr [3]. Đây là điện cực màng bitmut trên nền điện cực ống nanocarbon tự chế tạo và mỗi lần ghi đo cần bổ sung dung dịch Bi^{3+} để tạo màng Bi theo kiểu *in situ*. Trên thế giới cũng đã có nhiều công trình nghiên

cứu về điện cực biến tính [4,5,6] nhưng chưa có công trình nào sử dụng 3 nguyên liệu là ống nanocarbon, dầu parafin và Bi_2O_3 để chế tạo điện cực và cũng chỉ có 01 công trình tạo màng bitmut trên nền glassic cacbon (điện cực không biến tính) phân tích hàm lượng In trong sự có mặt của Pb, Cd [7]. Nhằm mở rộng khả năng ứng dụng của phương pháp SV, trong bài báo này chúng tôi đã hướng vào nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chế tạo, ghi đo như ảnh hưởng của kích cỡ bề mặt điện cực, nền điện ly, kỹ thuật ghi đo; ảnh hưởng của các ion đi kèm đến việc ghi đo phân tích đồng thời Cd, In, Pb bằng phương pháp SV sử dụng điện cực Bi_2O_3 -CNTPE; đồng thời tiến hành phân tích mẫu chuẩn và phân tích chuẩn so sánh để đánh giá độ đúng, độ chính xác của phương pháp. Áp dụng phân tích hàm lượng Cd, In, Pb trong một số mẫu nước sông hồ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị - Dụng cụ - Hóa chất

- Thiết bị cực phổ đa năng 797 VA Computrace do hãng Metrohm (Thụy Sĩ) sản xuất.
- Thiết bị đo quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS, Perkin Elmer 3300, Mỹ.
- Đèn chiếu UV PLF 12 (bước sóng 254 nm), Budapest, Hungary.

- Ống nanocarbon (Hàn Quốc), dầu parafin (Nhật Bản), Bi_2O_3 (Đức).

- Mẫu chuẩn phân tích đối chứng được chứng nhận (CRM) kí hiệu MESS-2 do Viện nghiên cứu môi trường Canada cung cấp với hàm lượng Cd là $0,24 \pm 0,01 \mu\text{g/g}$ mẫu trầm tích khô; hàm lượng Pb là $21,9 \pm 1,2 \mu\text{g/g}$ mẫu trầm tích khô. Các dung dịch làm việc của các ion kim loại (Pb^{2+} , Cd^{2+} , In^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , ...) được pha từ dung dịch chuẩn gốc có nồng độ 1000ppm sử dụng cho AAS của Merck (Đức).

2.2. Chế tạo điện cực làm việc

Vỏ điện cực có chiều dài 52 mm, đường kính ngoài 8 mm, một đầu ống có thể kết nối với thiết bị cực phổ, một đầu ống để nhồi hỗn hợp vật liệu điện cực. Điện cực có 2 phần: phần trên làm bằng nhựa chịu nhiệt để lắp cố định vào thiết bị cực phổ và phần dưới làm bằng teflon để nhồi hỗn hợp vật liệu. Phần dưới có thể tháo rời khỏi phần trên, 2 phần được ghép nối chặt khít với nhau bằng ốc vít phía bên trong điện cực. Hỗn hợp vật liệu nhồi điện cực gồm ống nanocarbon, Bi_2O_3 , dầu parafin theo tỉ lệ 58:7:35 (theo tỉ lệ % về khối lượng). Lắp điện cực vào vị trí điện cực làm việc của thiết bị cực phổ.

Các điều kiện thí nghiệm như ghi ở bảng 1.

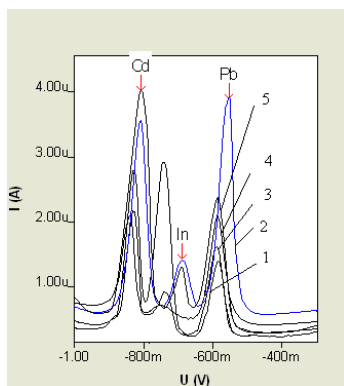
Bảng 1: Các điều kiện thí nghiệm

Điều kiện đo	Giá trị	Điều kiện đo	Giá trị
Thế điện phân làm giàu (E_{dep})	-1,2V	Thời gian nghỉ (t_{rest})	20s
Thời gian điện phân làm giàu (t_{dep})	60s	Biên độ xung (ΔE)	30mV
Thế làm sạch điện cực (E_{clean})	+0,3V	Bề rộng xung (t_{pulse})	40ms
Thời gian làm sạch điện cực (t_{clean})	60s	Bước nhảy thế (U_{step})	6mV
Thời gian sục khí nitơ đuổi oxi (t_{N_2})	120s	Khoảng quét thế (E_{range})	-1,0V ÷ +0,3V
Tốc độ quay điện cực (ω)	2000	Tốc độ quét thế (v)	15mV/s

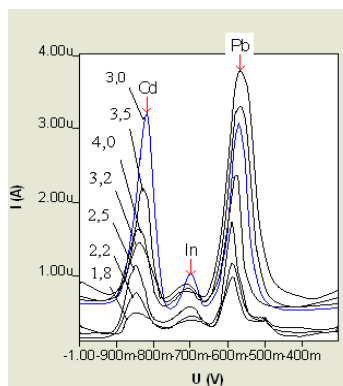
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của kích cỡ bề mặt điện cực

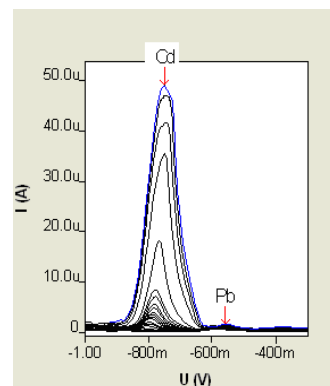
Để có được kích cỡ bề mặt điện cực khác nhau chúng tôi tiến hành thay lần lượt đoạn ống teflon làm vỏ điện cực có đường kính trong thay đổi từ 1,8 mm đến 4,0 mm; trong khi vẫn giữ nguyên đoạn nhựa chịu nhiệt trong suốt quá trình nghiên cứu. Tiến hành ghi đo đường SV của dung dịch gồm $[Cd^{2+}] = 2,68.10^{-8} M$; $[In^{3+}] = 6,09.10^{-8} M$; $[Pb^{2+}] = 1,45.10^{-8} M$ trên điện cực làm việc Bi_2O_3 -CNTPE chế tạo được trong nền đệm axetat và KBr nồng độ 0,1M, pH = 4,5 với các điều kiện thí nghiệm như ghi ở bảng 1. Từ các kết quả thu được cho thấy kích cỡ bề mặt điện cực ảnh hưởng lớn đến tín hiệu I_p của Cd, In và Pb. Tại kích cỡ điện cực có đường kính trong 3 mm, I_p của cả 3 ion đều cao, pic cân đối, độ lặp lại tốt. Vì vậy, chúng tôi chọn kích cỡ điện cực có đường kính trong là 3 mm để chế tạo điện cực.



Hình 1. Phổ đồ DP-ASV của Cd, In, Pb trong đệm axetat 0,1M; pH = 4,5 có KCl 0,1M (đường 1); có KBr 0,1M (đường 2); có NaNO₃ 0,1M (đường 3); có LiCl 0,1M (đường 4); có KI 0,1M (đường 5)



Hình 2. Phổ đồ DP-ASV của Cd, In và Pb ở các kích cỡ bề mặt điện cực khác nhau



Hình 3. Đường DP-ASV nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Cd^{2+} đến I_p của Pb^{2+}
ĐKTN: $[Cd^{2+}] = 0$ đến $3,57.10^{-6} M$; $[Pb^{2+}] = 2,42.10^{-8} M$

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nền điện ly

Tiến hành ghi đường SV của dung dịch chứa $[Cd^{2+}] = 2,23.10^{-8} M$; $[In^{3+}] = 6,09.10^{-8} M$; $[Pb^{2+}] = 1,21.10^{-8} M$ trong các nền điện ly khác nhau với các điều kiện thí nghiệm như ghi ở bảng 1. Kết quả (hình 1) cho thấy ở các nền : nền đệm axetat; nền đệm axetat có mặt của KCl hoặc NaNO₃ hoặc LiCl không tách được pic của Cd và In; ở nền đệm axetat có mặt KBr hoặc KI có thể tách được pic của Cd và In ra khỏi nhau, pic của cả 3 kim loại đều cao và cân đối. Điều này là do khi thêm KBr hoặc KI thì ion Br⁻ hoặc I⁻ có thể đã xảy ra quá trình tạo phức, hấp phụ trên bề mặt điện cực làm dịch chuyển E_p của các kim loại nên tách được pic của Cd và In ra khỏi nhau. Như vậy hoàn toàn có thể sử dụng một trong 2 nền đệm axetat và KBr hoặc nền đệm axetat và KI để phân tích đồng thời Cd, In và Pb bằng phương pháp SV.

3.3. Ảnh hưởng của kỹ thuật ghi đo tín hiệu Von-Ampe hòa tan

Khi tiến hành ghi đo đường SV theo 2 kỹ thuật Von-Ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV) và Von-Ampe hòa tan anot sóng vuông (SW-ASV) với dung dịch chứa $[Cd^{2+}] = 3,57.10^{-8}M$; $[In^{3+}] = 6,96.10^{-8}M$; $[Pb^{2+}] = 1,93.10^{-8}M$ với cùng các điều kiện thí nghiệm như ghi ở bảng 1. Kết quả thu được cho thấy phương pháp SW-ASV cho độ nhạy của Cd, In cao hơn (I_p cao hơn), của Pb thấp hơn so với phương pháp DP-ASV, pic của phương pháp SW-ASV không tốt, trong khi đó phương pháp DP-ASV cho các pic của Cd, In, Pb cân đối và tách được hoàn toàn các pic ra khỏi nhau. Vì vậy, chúng tôi chọn phương pháp ghi đo DP-ASV cho những nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của các chất đi kèm

3.4.1. Ảnh hưởng qua lại giữa các chất nghiên cứu

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng qua lại giữa các chất nghiên cứu như sau:

- Ảnh hưởng của Pb đối với Cd và ngược lại là không đáng kể.
- Khi cố định nồng độ Pb, tăng dần nồng độ của In thì nếu $[In^{3+}] < 1,5.[Pb^{2+}]$ thì chưa ảnh hưởng đến I_p của Pb, nếu $1,5.[Pb^{2+}] \leq [In^{3+}] < 9.[Pb^{2+}]$ thì I_p của Pb đã thay đổi đáng kể nhưng vẫn hoàn toàn có thể định lượng được Pb và In. Khi tăng nồng độ ($[In^{3+}] \geq 9.[Pb^{2+}]$) thì không định lượng được Pb do pic của In chen lấn sang pic của Pb.
- Khi cố định nồng độ của In, tăng dần nồng độ của Pb ($[Pb^{2+}] < 0,46[In^{3+}]$) thì I_p của In giảm nhẹ nhưng pic thu được không cân đối, khi tăng nồng độ Pb lớn hơn 0,46 lần nồng độ In thì không định lượng được In.

- Khi cố định nồng độ Cd, tăng dần nồng độ của In thì nếu $[Cd^{2+}] < [In^{3+}]$, sự ảnh hưởng của Cd là không đáng kể, $[Cd^{2+}] \geq [In^{3+}]$ thì I_p của Cd thay đổi đáng kể theo chiều hướng tăng dần, chứng tỏ sự tăng nồng độ của In ảnh hưởng mạnh đến I_p của Cd nhưng vẫn hoàn toàn có thể định lượng được Cd và In (nếu nồng độ In tăng từ 0 đến $34,78.10^{-8}M$). Khi tăng nồng độ In lớn hơn $34,78.10^{-8}M$ thì không định lượng được In do nồng độ In đạt tới trạng thái bão hòa, pic của In bị che.

- Khi cố định nồng độ In, tăng dần nồng độ của Cd từ 0 đến $8,93.10^{-8}M$ thì I_p của In tăng dần nhưng vẫn hoàn toàn có thể định lượng được Cd và In. Khi tăng nồng độ Cd lớn hơn $8,93.10^{-8}M$ thì không định lượng được In do pic của Cd chen lấn sang pic của In.

- Khi cố định $[Pb^{2+}] = 2,90.10^{-8}M$, tăng dần nồng độ Cd, In thì nếu $[Cd^{2+}] \leq 35,71.10^{-8}M$ (tỉ lệ $[Cd^{2+}]/[Pb^{2+}] \leq 12,3$), $[In^{3+}] \leq 34,78.10^{-8}M$ (tỉ lệ $[Cd^{2+}]/[Pb^{2+}] \leq 11,99$) thì hoàn toàn có thể định lượng được đồng thời cả 3 ion, khi $[Cd^{2+}] > 35,71.10^{-8}M$, $[In^{3+}] > 34,78.10^{-8}M$ thì pic của Cd bị che nên không định lượng được Cd.

- Khi cố định $[Cd^{2+}] = 4,46.10^{-8}M$, tăng dần nồng độ In, Pb thì nếu $[Pb^{2+}] \leq 96,62.10^{-8}M$ (tỉ lệ $[Pb^{2+}]/[Cd^{2+}] \leq 21,66$), $[In^{3+}] \leq 173,91.10^{-8}M$ (tỉ lệ $[In^{3+}]/[Cd^{2+}] \leq 39$) thì hoàn toàn có thể định lượng đồng thời cả 3 ion, khi $[Pb^{2+}] > 96,62.10^{-8}M$, $[In^{3+}] > 173,91.10^{-8}M$ thì không định lượng được In do pic của In bị che.

- Khi cố định $[In^{3+}] = 1,04.10^{-7}M$, thêm dần lượng chính xác Cd, Pb, nếu $[Cd^{2+}] \leq 62,50.10^{-8}M$ (tỉ lệ $[Cd^{2+}]/[In^{3+}] \leq 6,01$), $[Pb^{2+}] \leq 33,82.10^{-8}M$ (tỉ lệ $[Pb^{2+}]/[In^{3+}] \leq$

3,25) thì hoàn toàn có thể định lượng được cả 3 ion, khi $[Cd^{2+}] > 62,50.10^{-8}M$, $[Pb^{2+}] > 33,82.10^{-8}M$, có sự chen lấn pic của Cd và In nên không định lượng được Cd, In.

3.4.2. Ảnh hưởng của một số kim loại, halogen

Ảnh hưởng của một số ion kim loại như Zn, Cu, Fe đến tín hiệu I_p của Cd, In và Pb đã được nghiên cứu cho kết quả ảnh hưởng lớn nhất là ảnh hưởng của đồng, được loại bỏ bằng cách thêm dung dịch Ga^{3+} vào dung dịch (nồng độ Ga^{3+} lớn gấp 25 lần nồng độ của Cu (tính theo nồng độ ppb)). Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của Cl^- và I^- cho thấy Cl^- và I^- ảnh hưởng không lớn đến I_p của Pb, Cd và In với nồng độ bắt đầu gây ảnh hưởng là 2200ppb với Cl^- và 2000ppb với I^- . Với I^- , khi $[I^-] > 2000ppb$ thì pic của Pb bị che không xác định được Pb.

3.4.3. Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt

Các kết quả thu được cho thấy sự có mặt của các chất hoạt động ảnh hưởng lớn đến I_p của Pb, Cd và In, đặc biệt là Pb và Cd. Tuy nhiên sau khi chiếu tia UV ở bước sóng 254nm trong 90 phút, ảnh hưởng của các chất này là không đáng kể, vì vậy trong các mẫu nước thực tế, trước khi phân tích, chúng tôi tiến hành chiếu tia UV trong 90 phút (hoặc nhiều hơn tùy thuộc tính chất của mẫu) để loại bỏ ảnh hưởng của các chất hoạt động bề mặt.

3.5. Khảo sát độ bền của điện cực

Tiến hành ghi đo 30 lần dung dịch chứa $[Pb^{2+}] = 4,83.10^{-8}M$ trong dung dịch đệm axetat 0,1M, pH = 4,5 với các điều kiện thí nghiệm như ghi ở bảng 1. Kết quả (bảng 3.13) cho thấy sau 30 lần ghi đo cho độ lặp lại RSD = 1,55%, sau 100 lần ghi đo cho độ

lặp lại RSD = 6,21% chứng tỏ điện cực có độ bền rất tốt.

3.6. Phân tích mẫu thật

3.6.1. Phân tích mẫu chuẩn

Tiến hành phân tích mẫu chuẩn để kiểm tra đánh giá độ đúng của kết quả phân tích theo phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực Bi_2O_3 -CNTPE chế tạo được. Mẫu trầm tích biển MESS-2 do Viện nghiên cứu môi trường Quốc gia Canada chế tạo được chọn là mẫu chuẩn (hay mẫu CRM) để đánh giá độ đúng của phương pháp DP-ASV. Mẫu chuẩn đem phân tích chỉ chứa Cd và Pb mà không có In. Mẫu chuẩn được xử lý theo TCVN 6649:2000 (ISO 11466:1995). Kết quả thể hiện ở bảng 2.

Kết quả thu được (bảng 2) cho thấy, phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực Bi_2O_3 – CNTPE để xác định hàm lượng Pb trong mẫu chuẩn với sai số (-6,39%), có sự tương quan tuyến tính tốt giữa I_p của Pb và nồng độ Pb. Tuy không phát hiện và định lượng được Cd do LOQ của phương pháp với Cd là 0,515 ppb cao hơn hàm lượng Cd trong dung dịch phân tích nhưng vẫn có sự tương quan tuyến tính tốt giữa I_p của Cd và nồng độ Cd trong dung dịch phân tích chứng tỏ phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực Bi_2O_3 – CNTPE có độ đúng cao có thể sử dụng để phân tích vết kim loại trong các mẫu thực tế.

Bảng 2. Kết quả phân tích Pb và Cd trong mẫu chuẩn MESS-2

Kim loại	Giá trị xác định được ($\mu g/g$)	Giá trị chứng chỉ ($\mu g/g$)
Pb	$20,5 \pm 0,94$	$21,9 \pm 1,20$
Cd	KPH ^(*)	$0,24 \pm 0,01$

Ghi chú: (*) KPH: Không phát hiện được.

3.6.2. Phân tích mẫu nước sông hồ

Mẫu thật phân tích gồm 4 mẫu nước hồ Tây và 4 mẫu nước sông Tô Lịch được lấy ngày 25/9/2014. Hút 10ml nước sau khi đã xử lý cho vào cốc thủy tinh, đem chiếu tia UV trong 90 phút, thêm 0,5ml HNO_3 đặc, đặt mặt kính đồng hồ lên trên, đun cách thủy ở trên bếp từ gia nhiệt ở 105°C trong 2h, để nguội, chuyển vào bình định mức 10ml, tráng rửa mặt kính đồng hồ, nước rửa tập trung vào bình định mức, kiểm tra pH và điều chỉnh pH tới 4,5 bằng các dung dịch CH_3COOH 0,1M, NaOH 0,1M, dung dịch đệm axetat 0,1M (pH = 4,5) và KBr 0,1M, định mức đến vạch. Chuyển dung dịch vào bình điện phân, ghi đo dòng DP-ASV theo phương pháp thêm chuẩn sử dụng điện cực $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$. Các điều kiện ghi đo như ở bảng 1. Kết quả phân tích mẫu nước sông Tô Lịch, hồ Tây cho thấy trong các mẫu nước sông Tô Lịch có chứa hàm lượng Pb từ 1,45 đến 1,93 ppb; trong các mẫu nước hồ Tây có chứa hàm lượng Pb từ 1,03ppb đến 1,39ppb. Các mẫu nước phân tích đều có hàm lượng Cd, In nhỏ hơn giới hạn định lượng của phương pháp.

3.6.3. Phân tích so sánh với phương pháp chuẩn AAS

Để so sánh phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$ (DP-ASV/ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$) với một số phương pháp khác, chúng tôi tiến hành định lượng Pb trong các mẫu nước phân tích ở trên bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử lò graphit (GF-AAS) (coi phương pháp GF-AAS là phương pháp chuẩn). Kết quả cho

thấy khi phân tích Pb theo 2 phương pháp DP-ASV/ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$ và GF-AAS thì sai số giữa 2 phương pháp từ -5,50% đến +20,01% nằm trong giới hạn cho phép đối với phân tích vết. Điều đó chứng tỏ phương pháp DP-ASV/ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$ có độ đúng tốt, có thể sử dụng để phân tích các ion nghiên cứu với độ tin cậy cao.

4. KẾT LUẬN

Đã tìm được phương pháp ghi đo thích hợp là phương pháp DP-ASV và 2 nền điện ly thích hợp là nền đệm axetat và KBr hoặc nền đệm axetat và KI cho phép ghi đo xác định hàm lượng Cd, In, Pb trên điện cực $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$ bằng phương pháp SV. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số kim loại, halogen, chất hoạt động bề mặt đi kèm đến việc ghi đo đường Von-Ampe hòa tan. Độ chính xác, độ đúng và tin cậy của của phương pháp đã được kiểm soát theo phương pháp phân tích mẫu chuẩn đối chứng và theo phương pháp phân tích so sánh với phương pháp chuẩn AAS. Đã áp dụng quy trình phân tích xây dựng được vào việc phân tích xác định đồng thời vết Cd, In và Pb trong mẫu nước sông, nước hồ bằng phương pháp DP-ASV với điện cực biến tính $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$ chế tạo được. Kết quả phân tích mẫu thực thu được cho phép khẳng định rằng có thể sử dụng phương pháp DP-ASV với điện cực biến tính $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$ *in situ* chế tạo được vào việc xác định đồng thời, chính xác và tin cậy vết Cd, In, Pb trong các mẫu nước tự nhiên.

(xem tiếp trang 369)