

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CÁC BON NANO BIẾN TÍNH,
ỨNG DỤNG XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG VẾT CHỈ
TRONG MỘT SỐ MẪU NƯỚC TỰ NHIÊN**

Dương Thị Tú Anh

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

Cao Văn Hoàng

Khoa Hóa học - Trường Đại học Quy Nhơn

SUMMARY

**RESEARCH MANUFACTURE OF MODIFIED NANO- CARBON
ELECTRODES, DETERMINE APPLICATIONS TRACE LEVELS OF
LEAD IN SOME NATURAL WATER SAMPLES**

Due to the outstanding advantages of the structure, mechanical properties, electrical properties, heat transfer and electrical conductivity of nano tubes in particular, led to hundreds of various useful properties have stimulated a wealth of basic research majority industry as well as applied research, from materials science to electronics, from physics to medicine. Therefore carbon nano tubes (CNTs) is one of the ideal materials for fabrication of the working electrode in an electrochemical analyzer. In this paper, we present the results of carbon electrode fabrication and application of modified nano identify trace levels of lead in some natural water samples. Analysis results showed that electrodes fabricated sensitivity, higher selectivity, limit of detection and quantification limits in smaller concentrations than glassy carbon electrode tradition.

Keywords: Dissolved Von-Ampe , trace levels, methods, cacbon nano tubes and electrode.

1.MỞ ĐẦU

Những năm gần đây việc sử dụng các phương pháp phân tích hiện đại, đặc biệt là phương pháp phân tích điện hóa hòa tan đang phát triển nhanh chóng và được công nhận là một công cụ mạnh mẽ cho việc xác định đồng thời một số các ion kim loại nặng trong các đối tượng phân tích, nhờ vào khả năng nâng cao một cách hiệu quả việc tích

lũy các chất phân tích. Trong đó, phương pháp Von-Ampe hoà tan được xem là phương pháp đầy triển vọng vì nó cho phép xác định lượng vết của nhiều kim loại và các hợp chất hữu cơ trong các đối tượng môi trường. Tuy nhiên, việc nghiên cứu xác định các kim loại nặng thường sử dụng các điện cực như điện cực giọt thủy ngân treo (HMDE), điện cực giọt thủy ngân tĩnh (SMDE), điện cực màng thủy ngân (MFE)... những điện cực này có những hạn chế nhất định do sử dụng thủy ngân hoặc muối của nó. Gần đây, một loại điện cực thân thiện với môi trường đang được các nhà khoa học quan tâm là điện cực dán cacbon (cacbon paste electrode – CPE). Việc chế tạo các vật liệu điện cực mới đáp ứng cho nhu cầu phân tích điện hóa vẫn còn là vấn đề lớn được đặt ra để có thể theo dõi dấu vết của các ion kim loại nặng trong các môi trường khác nhau. Điện cực cacbon biến tính với nhiều hướng nghiên cứu khác nhau [1]-[12] đã phần nào giải quyết được vấn đề trên, đem lại hiệu quả ngày càng cao trong việc xác định lượng vết các ion kim loại và kể cả các chất hữu cơ trong các đối tượng phân tích.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị dụng cụ và hóa chất

Các phép đo được thực hiện trên hệ thiết bị phân tích cực phổ VA 797 do hãng Metrohm (Switzerland) sản xuất, có hệ thống sục khí tự động với hệ 3 điện cực: điện cực làm việc là điện cực cacbon nanotubes, đường kính $3,0 \pm 0,1$ mm; điện cực so sánh: Ag/AgCl, KCl(3M); điện cực phụ trợ: điện cực Platin.

Trước khi tiến hành phân tích điện cực và bình chứa mẫu được làm sạch bằng dung dịch HNO₃ 10% và tráng rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần.

Các dụng cụ thủy tinh như: bình định mức, pipét... các chai thủy tinh, chai nhựa PE, chai lọ đựng hoá chất đều được ngâm trong dung dịch HNO₃ 10% , tráng, rửa sạch bằng nước cất 2 lần trước khi dùng.

Ngoài ra còn sử dụng micropipet Labpette các loại: $10 \div 100$ μ L; $100 \div 1000$ μ L của hãng Labnet, Mỹ; Máy đo pH Mettler toledo (Anh).

Tất cả các hoá chất được sử dụng trong quá trình nghiên cứu đều là hoá chất tinh khiết phân tích (PA); Cacbon nano (Japan, Nhật); Nước dùng để pha chế hóa chất và tráng rửa dụng cụ là nước cất 2 lần và được bảo quản trong chai nhựa PE sạch.

2.2. Tiến trình thí nghiệm theo phương pháp Von-Ampe hòa tan

2.2.1. Chuẩn bị điện cực làm việc

Điện cực làm việc (WE) là điện cực màng bitmut được chế tạo theo kiểu *in situ* trên nền cacbon nano tubes. Để chuẩn hóa điện cực làm việc, trước hết điện cực chế tạo được, được mài bóng với giấy A4, sau đó rửa sạch điện cực bằng nước cất 2 lần và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Sau khoảng 15 phép đo bề mặt điện cực thường được làm sạch bằng phương pháp điện hóa, bằng cách áp lên điện cực làm việc một thế khá dương (+300 mV) trong một thời gian nhất định và mài lại bề mặt điện cực.

Điện cực BiF/CNTPE kiểu *in situ* được chuẩn bị bằng cách thêm dung dịch Bi(III) trực tiếp vào dung dịch mẫu và kết tủa đồng thời Bi và kim loại nghiên cứu

trên cực làm việc trong giai đoạn điện phân làm giàu với thế và thời gian làm giàu xác định.

2.2.2. Ghi đường Von-Ampe hoà tan

Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu chứa nền đệm axetat có pH nhất định, chất nghiên cứu, rồi cho vào bình điện phân với hệ 3 điện cực. Tiến hành đuổi oxy hoà tan bằng nitơ 5.0 trong thời gian nhất định. Sau đó, thực hiện phép làm giàu bằng cách điện phân kết tủa đồng thời chất nghiên cứu và Bi lên bề mặt điện cực. Điện cực làm việc quay với một tốc độ không đổi ở thế nhất định và trong thời gian xác định. Kết thúc giai đoạn làm giàu, nghỉ 15s. Tiếp theo, quét thế anot trong một khoảng thế xác định, đồng thời ghi đường Von-Ampe hoà tan bằng kỹ thuật Von-Ampe hoà tan xung vi phân. Kết thúc giai đoạn này, để làm sạch điện cực BiF/CNTPE, giữ ở thế +300mV trong thời gian 30s để hoà tan hoàn toàn lượng vết chất nghiên cứu và Bi còn lại trên bề mặt điện cực. Cuối cùng, xác định E_p và I_p từ các đường Von-Ampe hoà tan thu được. Đường Von-Ampe hoà tan của mẫu trắng cũng được ghi tương tự như trên và luôn được ghi trước trong bất kỳ thí nghiệm nào.

Toàn bộ quá trình ghi đường Von-Ampe hoà tan và xác định E_p , I_p đều được thực hiện tự động trên máy phân tích điện hóa 797 VA Computrace theo một chương trình phần mềm lập sẵn và được điều khiển thông qua máy vi tính.

3.KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chế tạo điện cực làm việc (WE)

3.1.1 Chuẩn bị các thiết bị và vật liệu chế tạo điện cực

Tiện ống teflon có kích thước chiều dài 52mm, đường kính ngoài 3,5mm, đường kính trong $3\text{mm} \pm 0,1\text{mm}$. Bên trong ống teflon có tiện các roăng có phần gai để gắn các chốt inox, làm bộ phận tiếp xúc với hệ thống thiết bị phân tích 797VA. Thân điện cực được chia làm 2 phần, một phần để gắn chốt inox phần còn lại để nhồi vật liệu điện cực. Vật liệu điện cực bao gồm: cacbon nano tubes (CNTs), chất lỏng ion (n-octylpyridyl hexa floruo photphat, kí hiệu là OPyPF₆).

3.1.2. Quy trình chế tạo điện cực cacbon nanotubes paste (CNTPE)

Chúng tôi dựa trên quy trình chế tạo điện cực đã được các tác giả [3], [9] nghiên cứu và công bố để chế tạo điện cực cacbon nanotubes. Quy trình chế tạo điện cực được thực hiện theo các bước như sau:

Cân 0,5g CNTs, sau đó nung nóng ở nhiệt độ 450-500°C để đuổi oxy hấp phụ trên CNTs. Sau khi loại bỏ oxy hấp phụ, bột CNTs được trộn đều với OPyPF₆ trên cối mã não theo tỉ lệ thích hợp giữa CNTs và OPyPF₆. Hỗn hợp thu được đem sấy ở nhiệt độ thích hợp. Sau đó nhồi bột nhão này vào ống teflon dài 52mm, đường kính trong $3 \pm 0,1\text{mm}$, phần trên của chốt kim loại có thể kết nối với máy điện hóa như một điện cực làm việc.



Hình 1a. Thân điện cực đã được nhồi vật liệu



Hình 1b. Điện cực chế tạo được

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình chế tạo điện cực

Chúng tôi lựa chọn Pb(II) làm đối tượng nghiên cứu để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình chế tạo điện cực và nghiên cứu đặc tính điện hóa của điện cực chế tạo được.

3.2.1. Khảo sát cấu trúc bề mặt điện cực BiF/CNTPE

Để khảo sát cấu trúc bề mặt của điện cực chế tạo được, chúng tôi tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trong 02 trường hợp: Trường hợp 1 chỉ có bột CNTs, trường hợp 2 gồm hỗn hợp bột CNTs và OPyPF₆. Kết quả được thể hiện trên hình 2:



Hình 2a. Bề mặt carbon nano tubes



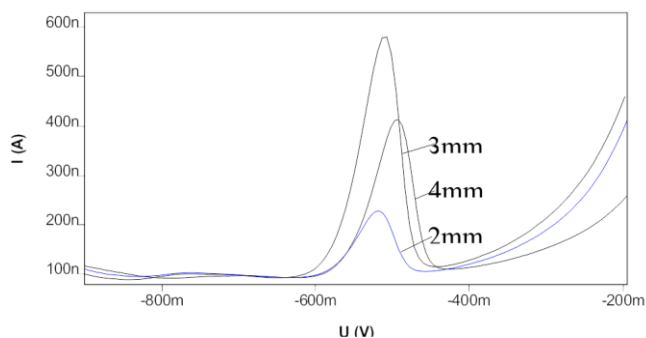
Hình 2b. Bề mặt hỗn hợp CNTs và OPyPF₆

Qua nghiên cứu cấu trúc bề mặt của vật liệu, chúng tôi nhận thấy bề mặt CNTs và bề mặt hỗn hợp bột CNTs-OPyPF₆ có sự khác nhau rõ rệt. Có thể thấy rằng trên bề mặt của vật liệu đã xuất hiện một hệ điện cực với kích cỡ nano, tạo điều kiện thuận lợi để mạ lớp màng kim loại lên trên bề mặt vật liệu tốt hơn và làm tăng diện tích bề mặt lên đáng kể. Theo Palleschiab [3], nếu trên cùng một kích cỡ đường kính của điện cực, bề mặt của điện cực làm bằng vật liệu CNTs so với vật liệu glassy carbon truyền thống thì diện tích bề mặt tăng lên 150 lần.

3.2.2. Khảo sát các kích cỡ điện cực ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan của Pb(II)

Để nghiên cứu kích cỡ điện cực phù hợp với phương pháp phân tích điện hóa, chúng tôi tiến hành nghiên cứu với 3 kích cỡ khác nhau: 2; 3 và 4 mm. Kết quả khảo sát ảnh hưởng độ lớn của I_p theo kích cỡ điện cực được thể hiện trên hình 3.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy kích cỡ điện cực 2mm thì I_p thấp, điều này có thể giải thích là do kích cỡ càng nhỏ thì diện tích bề mặt càng nhỏ dẫn tới khả năng làm giàu kim loại trên bề mặt điện cực càng giảm, nên I_p nhỏ. Tuy nhiên với kích cỡ điện cực 4mm thì I_p cũng giảm. Điều này được Allen J. Brad cho rằng khi kích cỡ điện cực lớn thì dòng khuếch tán xoáy tăng dẫn đến lượng kim loại sau khi điện phân làm giàu chủ yếu được tập trung phía vòng ngoài bề mặt điện cực tạo lớp kim loại dày hơn ở tâm của bề mặt điện cực, và như vậy sự làm giàu kim loại lại cần phân tích lên bề mặt điện cực là không đồng đều, do đó độ lặp lại kém và I_p cũng giảm. Kích cỡ điện cực 3mm cho tín hiệu I_p và độ lặp lại là tốt nhất, nên chúng tôi chọn điện cực có kích cỡ 3mm sử dụng làm điện cực làm việc.



Hình 3. Đường DPASV của Pb(II) ở các kích cỡ điện cực khác nhau

Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): $[Pb^{2+}] = 5ppb$; $E_{dp} = -800mV$; $t_{dp} = 30s$; $v = 30mV/s$;

$E_{clean} = 0,3V$; $t_{clean} = 30s$; $t_{sk} = 90s$; $\omega = 2000$ vòng/phút; ; $t_{rest} = 15s$;

$E_{range} = -800mV \div -200mV$;

2.3. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng của CNTs và OPyPF₆ đến tín hiệu hòa tan của Pb(II)

Tỉ lệ pha trộn giữa CNTs và OPyPF₆ là hết sức quan trọng vì nó ảnh hưởng trực tiếp đến I_p của Pb(II). Vì thế chúng tôi khảo sát các tỉ lệ pha trộn $m_{CNTs}:m_{OPyPF_6} = 4:6$; 5:5; 7:3; 6:4. Kết quả khảo sát được thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của I_p theo tỉ lệ $m_C: m_{OPyPF_6}$

$m_C :$ m_{OPyPF_6}	3 : 7	4 : 6	5 : 5	6 : 4	7 : 3
Hiện tượng	quá ướt	ướt	hơi ướt	hơi khô	khô
$I_{TB(Pb)}$ (nA)	-	312	427	585	378

Từ nghiên cứu thực nghiệm chúng tôi nhận thấy:

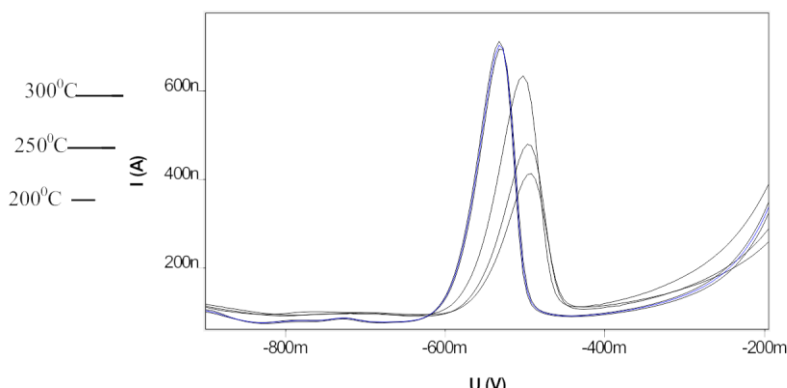
Khi $m_{CNTs}:m_{OPyPF_6} = 3:7$ (vật liệu quá ướt), 4:6 (vật liệu ướt) hoặc 7:3 (vật liệu khô) thì sau 1-2 lần chạy bề mặt điện cực bị vỡ ra và I_p giảm nhanh.

Khi $m_{\text{CNTs}}:m_{\text{OPyPF}_6} = 5:5$ vật liệu hơi ướt nên sự kết dính của vật liệu không chặt chẽ, các hạt vật liệu dễ bị bong ra khỏi nhau trong quá trình làm việc nên bề mặt điện cực không ổn định do vậy độ lặp lại không cao.

Đối với tỉ lệ $m_{\text{CNTs}}:m_{\text{OPyPF}_6} = 6:4$ (vật liệu hơi khô) cho thấy I_p của Pb(II) tăng cao. Vấn đề này có thể là do với tỉ lệ $m_{\text{CNTs}}:m_{\text{OPyPF}_6} = 6:4$ thành phần vật liệu đã được kết dính bền chặt tạo thành hệ bột nhão đồng nhất, sáng bóng. Vì vậy tỉ lệ $m_{\text{CNTs}}:m_{\text{OPyPF}_6} = 6:4$ được chọn để chế tạo điện cực.

3.2.4. Khảo sát nhiệt độ sấy vật liệu

Vật liệu khi để trong điều kiện phòng thí nghiệm rất dễ hấp thụ hơi nước và các chất khí trong không khí đặc biệt là oxy làm trở hóa bề mặt vật liệu và giảm hoạt tính điện hóa. Vì thế chúng tôi phải nghiên cứu các nhiệt độ sấy nhằm đuổi toàn bộ lượng hơi nước và oxy hấp thụ trên bề mặt vật liệu, hơn nữa làm tăng tính kết dính của vật liệu. Các kết quả khảo sát được thể hiện trên hình 4.



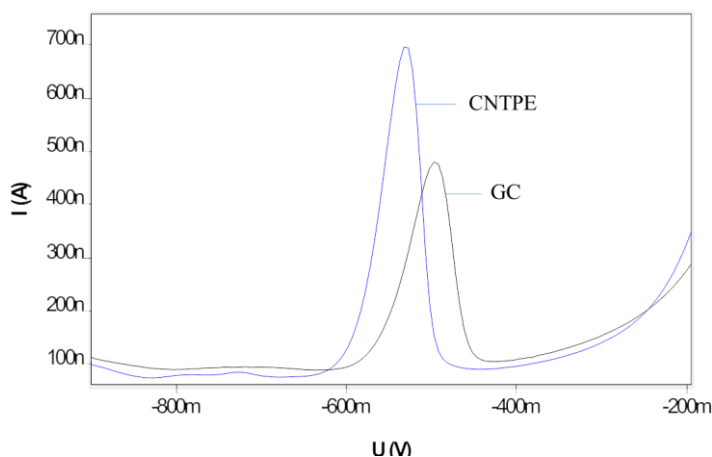
Hình 4. Đường DPASV của Pb(II) ở các nhiệt độ sấy vật liệu khác nhau
ĐKTN: $[Pb^{2+}] = 6,5ppb$; các điều kiện khác như hình 3

Kết quả khảo sát cho thấy, khi sấy vật liệu ở nhiệt độ 50°C ; 100°C và 150°C thì I_p của Pb(II) thu được thấp. Khi nhiệt độ sấy từ 200°C , 250°C đến 300°C thì giá trị I_p của Pb(II) trong các trường hợp đó gần như không thay đổi, hơn nữa ở nhiệt độ sấy cao hơn thế đỉnh pic có xu hướng dịch chuyển về phía âm hơn. Điều này có thể là do vật liệu có chứa một phần oxy và hơi nước chiếm chỗ trên bề mặt vật liệu dẫn đến giảm diện tích bề mặt vật liệu nên khả năng làm giàu kim loại cần phân tích lên trên bề mặt vật liệu cũng giảm vì thế I_p của Pb(II) cũng giảm. Từ kết quả thực nghiệm có thể thấy rằng ở các nhiệt độ 200°C , 250°C hoặc 300°C thì sự đuổi oxy và hơi nước ra khỏi vật liệu điện cực là ổn định và hoàn toàn. Để tiết kiệm nhiên liệu và thời gian sấy, chúng tôi chọn nhiệt độ sấy vật liệu là 200°C .

3.3. Nghiên cứu đặc tính điện hóa của điện cực làm việc (BiF/CNTPE)

3.3.1. So sánh điện cực cacbon nanotubes paste với điện cực Glassy cacbon

Để so sánh độ nhạy của điện cực cacbon nanotubes paste chế tạo được với điện cực glassy cacbon (GC) truyền thống, chúng tôi tiến hành ghi đo đường DPASV của Pb(II) trong cùng điều kiện với 2 điện cực trên. Kết quả được thể hiện trên hình 5:



Hình 5. Đường DPASV của Pb(II) với điện cực GC và CNTPE

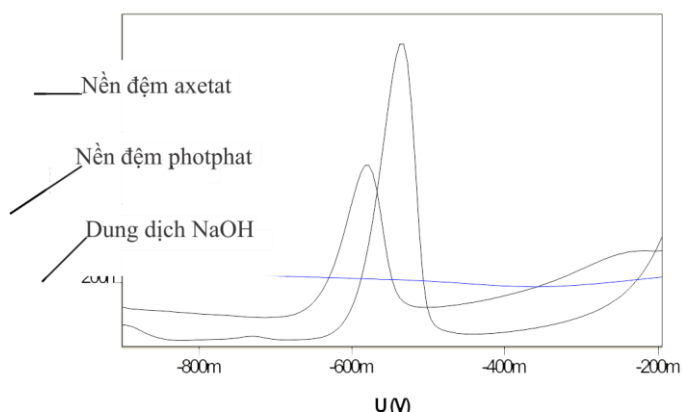
ĐKTN: như hình 4

Kết quả phân tích cho thấy đường DPASV của điện cực chế tạo được cho I_p của Pb(II) cao hơn so với đường DPASV của điện cực glassy cacbon. Qua đó có thể kết luận rằng điện cực CNTPE chế tạo được có độ nhạy cao hơn so với điện cực glassy cacbon.

3.2.2. Lựa chọn chất tạo màng thích hợp trên nền cacbon nanotubes paste

Nhằm nâng cao độ nhạy, độ chọn lọc, giảm giới hạn phát hiện của phương pháp Von-Ampe hòa tan sử dụng điện cực rắn, chúng tôi tiến hành biến tính điện cực CNTs chế tạo được bằng cách tạo màng bitmut trên nền CNTs.

Để so sánh giữa màng thủy ngân với màng bitmut, chúng tôi tiến hành ghi đường Von-Ampe hòa tan của Pb(II) trong 2 trường hợp trên màng thủy ngân và trên màng bitmut. Kết quả thu được như ở hình 6.



Hình 6. Đường DPASV của Pb(II) trên nền điện cực CNPTE

với các chất tạo màng khác nhau ĐKTN: như hình 4

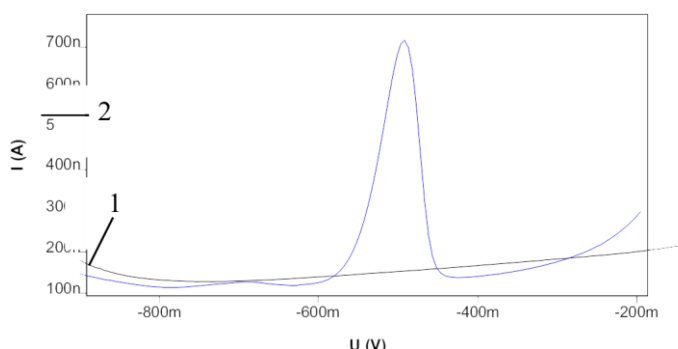
Kết quả thu được trên 2 điện cực HgF/CNTPE và BiF/CNTPE cho thấy trường hợp ghi đường DPASV của Pb(II) trên màng thủy ngân thì độ nhạy kém hơn trên màng

bitmut, và pic thu được trên màng bitmut nhọn và cân đối hơn trên màng thủy ngân. Theo IvanSvancara [4] điều này có thể là do có sự phân pha giữa bề mặt của vật liệu và màng thủy ngân, nên khi Pb(II) được điện phân làm giàu trên bề mặt màng thủy ngân, một lượng nhỏ Pb(II) nằm giữa bề mặt vật liệu và màng thủy ngân, do vậy khi hòa tan thì lượng Pb(II) này có thể hòa tan chậm hơn hoặc không kịp hòa tan dẫn đến pic thu được trong trường hợp này tù hơn và I_p nhỏ hơn trong trường hợp Pb(II) được ghi đo trên điện cực màng bitmut.

3.2.3. Lựa chọn chất nền thích hợp

Thành phần nền là một yếu tố hàng đầu quyết định độ nhạy, độ chọn lọc của phương pháp Von-Ampe hòa tan. Chính vì vậy chúng tôi tiến hành lựa chọn một dung dịch làm thành phần nền, phù hợp cho việc phân tích một chất bằng phương pháp DPASV sử dụng điện cực BiF/CNTPE.

Tiến hành ghi đo đường Von-Ampe với 3 thành phần nền khác nhau: dung dịch NaOH 0,10M, dung dịch đệm axetat 0,10M và dung dịch đệm photphat 0,10M với điện cực làm việc BiF/CNTPE in situ, thu được kết quả ở hình 7.



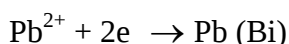
Hình 7. Đường DPASV của Pb(II) trong các nền khác nhau

ĐKTN: như hình 4

Kết quả nghiên cứu cho thấy thành phần nền đệm axetat cho khoảng điện hoạt rộng hơn và cường độ dòng pic cao hơn so với 2 thành phần nền còn lại. Điều này có thể được lý giải là trong nền NaOH 0,1M có thể xảy ra quá trình tạo kết tủa $Pb(OH)_2$, dẫn đến làm giảm hiệu quả làm giàu. Vì vậy dung dịch đệm axetat được chọn làm thành phần nền cho các nghiên cứu tiếp theo.

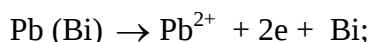
3.2.4. Bản chất sự xuất hiện peak hòa tan của chì

Sau khi được hoạt hóa trong môi trường đệm axetat, trên bề mặt điện cực sẽ có một lớp màng Bi kim loại phẳng mịn, phân bố đều. Khi điện phân làm giàu Pb (II) tại thế $E_{dp} = -0,80V$ thì xảy ra quá trình khử:



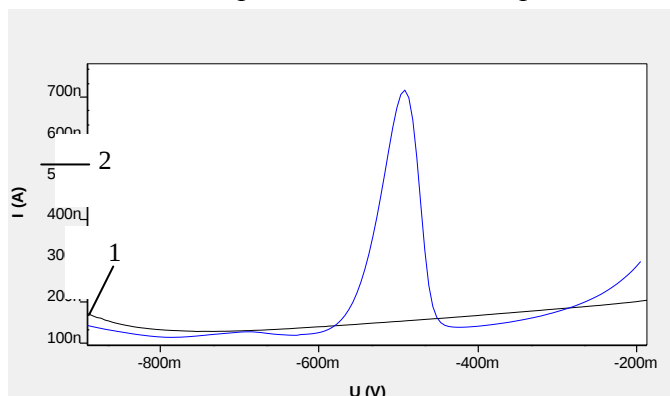
Pb sinh ra trong quá trình khử sẽ tạo hỗn hống với lớp Bi trên bề mặt điện cực và được làm giàu dần dần trong quá trình điện phân.

Khi tiến hành ghi dòng hòa tan bằng cách phân cực ngược lại thì xảy ra quá trình oxi hóa:



Pb^{2+} sinh ra sẽ lại chuyển vào trong dung dịch. ghi dòng ion Pb^{2+} này sẽ thu được pic hòa tan của Pb.

Để khảo sát sự xuất hiện pic của Pb(II) trong nền đệm axetat 0,1M; pH = 4,5 chúng tôi tiến hành hai thí nghiệm, thí nghiệm thứ nhất dung dịch chỉ có nền đệm axetat 0,1M; pH = 4,5 và không có Pb(II); thí nghiệm thứ hai dung dịch có nền đệm axetat 0,1M; pH = 4,5 và có Pb(II) với $[\text{Pb(II)}] = 6,0\text{ppb}$. Ghi dòng hòa tan bằng kỹ thuật DPASV, quét thế ở khoảng -0,8V đến -0,2V với tốc độ quét thế 30mV/s. Kết quả được thể hiện trên hình 8:



Hình 8. Đường DPASV trong nền đệm axetat khi: 1) không có Pb(II); 2) có Pb (II)

ĐKTN: như hình 4

Kết quả nghiên cứu cho thấy khi không có Pb(II) thì đường hòa tan gần như là một đường thẳng, không xuất hiện pic. Khi có Pb(II) xuất hiện thế đỉnh pic tại -0,510V, cường độ pic này tăng lên khi nồng độ của Pb(II) tăng. Vậy có thể kết luận tại pH = 4,5 thì pic hòa tan của Pb(II) xuất hiện tại thế E = -0,510V.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đến tín hiệu hòa tan của Pb(II)

Để có được những điều kiện thí nghiệm thích hợp cho phép xác định Pb(II) bằng phương pháp DPASV sử dụng điện cực BiF/CNTPE, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như: pH dung dịch nền, nồng độ Bi(III) tạo màng, thế điện phân... đến tín hiệu hòa tan của Pb(II). Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên bảng 3:

Bảng 3. Các điều kiện tối ưu cho phép phân tích xác định Pb(II) trên điện cực chế tạo được

Dung dịch nền	đệm axetat	Thời gian điện phân	30s
pH dung dịch nền	4,5	[Bi(III)] tạo màng	200 ppb
Thế tích dung dịch đệm	0,5mL	Thế điện phân (E_{dp})	-0,8V
Thời gian sục khí	90s	Tốc độ khuấy dung dịch	2000 (vòng/phút)

3.4. Đánh giá độ đúng, độ chụm, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

Kết quả đánh giá độ đúng, độ chụm, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp đối với phép xác định Pb(II) được thực hiện trên mẫu chuẩn của Pb(II) 5,0ppb, thông qua các đại lượng thống kê cho thấy: phép đo có độ đúng, độ chụm tốt (hệ số biến thiên $CV = 0,521$), giới hạn phát hiện ($LOD = 0,167ppb$), giới hạn định lượng ($LOQ = 0,588ppb$) thấp.

3.5. Áp dụng phân tích mẫu thực tế

Chúng tôi sử dụng điện cực đã chế tạo, và áp dụng các điều kiện thí nghiệm thích hợp đã khảo sát được để tiến hành phân tích xác định nồng độ Pb(II) trong một số mẫu nước mặt (sông, hồ), nước ngầm (giếng khoan) khu vực thành phố Thái Nguyên với mục đích mở rộng phạm vi áp dụng của điện cực chế tạo được.

Thời gian và địa điểm lấy mẫu được thể hiện trên bảng 4:

Bảng 4. Địa điểm và thời gian lấy mẫu

Loại mẫu	Kí hiệu mẫu	Địa điểm lấy mẫu	Thời gian lấy mẫu
Nước sông	M1	Vườn hoa Sông Cầu	7h30 ngày 10/3/2015
	M2	Đầu cầu Gia Bảy	7h00 ngày 15/3/2015
Nước giếng đào	M3	Số nhà 38, tổ 39 P.Quang Trung	8h00 ngày 17/3/2015
	M4	Số nhà 40, tổ 39 P.Quang Trung	8h00 ngày 20/3/2015
Nước giếng khoan	M5	Số nhà 44, tổ 39 P.Quang Trung	7h30 ngày 25/3/2015
	M6	Số nhà 48, tổ 39 P.Quang Trung	8h00 ngày 02/4/2015

Kết quả phân tích được thể hiện trên bảng 5.

Bảng 5. Kết quả xác định hàm lượng Pb(II) trong một số mẫu nước

Mẫu	Hàm lượng Pb (ppb)
M1	$6,55 \pm 0,1$
M2	$8,72 \pm 0,2$
M3	$3,87 \pm 0,1$
M4	$2,94 \pm 0,1$
M5	$3,31 \pm 0,1$
M6	$3,05 \pm 0,1$

Kết quả phân tích cho thấy trong các mẫu tiến hành phân tích đều có chứa Pb(II), trong đó hàm lượng Pb(II) trong mẫu M2 là lớn nhất. Điều này có thể là do nơi đây chịu

tác động từ các nguồn nước thải khác nhau, như nước thải công nghiệp, nước thải sinh hoạt, các hoạt động khai thác cát...

Tuy nhiên đối chiếu với QCVN 08-MT/: 2015/BTNMT và QCVN 09-MT/: 2015/BTNMT thì hàm lượng Pb trong các mẫu phân tích vẫn nằm dưới mức giới hạn cho phép.

Như vậy từ kết quả phân tích được bước đầu cho thấy điện cực chế tạo được có thể sử dụng trong phân tích chì trong nước tự nhiên nói riêng và các chất khác nói chung trong các đối tượng môi trường khác nhau.

4. KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu thực nghiệm chúng tôi rút ra một số kết luận sau:

1. Đã nghiên cứu và chế tạo thành công điện cực CNTs.
2. Đã khảo sát được các điều kiện tối ưu để chế tạo điện cực làm việc, đó là: kích cỡ điện cực làm việc 3mm; tỷ lệ khối lượng $m_{\text{CNTs}}: m_{\text{OPyPF}_6}$ là 6 : 4; nhiệt độ sấy vật liệu cacbon nano tubes là 200⁰C...
3. Đã nghiên cứu khảo sát được một số đặc tính điện hóa của điện cực chế tạo được. Đồng thời xác lập được các điều kiện thí nghiệm thích hợp cho phép xác định Pb(II) bằng phương pháp DP-ASV với điện cực làm việc là điện cực chế tạo được.
4. Đã áp dụng phương pháp DP-ASV dùng điện cực chế tạo được vào việc phân tích xác định hàm lượng Pb(II) trong một số mẫu nước cho kết quả tin cậy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Cao Văn Hoàng, Trịnh Xuân Giản, Đinh Thị Trường Giang, Dương Thị Tú Anh (2011), "Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified nano silver and carbon nanotube electrode – Phân tích lượng vết một số kim loại nặng bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan sử dụng điện cực màng bitmut biến tính trên nền điện cực nano bạc và ống cacbon nano", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, Tập 49, số 3A, trang 125-133.
- [2]. Nguyễn Thu Phương, Trịnh Xuân Giản (2014), "Điện cực biến tính bằng bitmut oxit xác định vết kim loại bằng phương pháp Von- Ampe hòa tan anot", *Tạp chí phân tích hóa, lí và sinh học*, tập 19 số 3.
- [3]. Arduiniab Fabiana, Giorgioab Floriana Di, Aminec Aziz, Cataldod Franco Mosconneab Danila, Palleschiab Giuseppe (2010), "Electroanalytical Characterization of Carbon Black Nanomaterial Paste Electrode: Development of Highly Sensitive Tyrosinase Biosensor for Catechol Detection", *Analytical Letteres* 43, pp. 1688-1702.
- [4]. Baldrianova L., Svancara I., Sotriopoulos S. (2007), "Anodic stripping voltammetry at a new type of disposable bismuth- plated carbon paste mini- electrodes", *Analytica Chimica Acta* 599, pp. 249- 255.
- [5]. Bas B. (2006), "Refershable mercury film silver based electrode for determination of chromium (VI) using catalytic adsorptive stripping voltammetry", *Analytica chimica Acta* 570, pp. 195- 201.

- [6]. Cao G. X., Jimenez O., Zhou F., Xu M. (2005), "Nafion - Coated Bismuth Film and Nafion - Coated Mercury Film Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry Combined On- Line with ICP- Mass Spectrometry", *Journal of the American Society of Mass Spectrometry* 17(7), pp. 945- 952.
- [7]. Carvalho L.M., Nascimento P.C., Koschinsky A., Bau M., Stefanello R.F., Spengler C., Bohrer D., Jost C. (2007), "Simultaneous determination of cadmium, lead, copper, and thallium in highly saline sample by anodic stripping voltammetry (ASV) using mercury - flim and bismuth- flim electrodes", *Electroanalysis* 19 (16), pp. 1719- 1726.
- [8]. Gil Ho Hwang, WonKyu Han, Joon Shik Park, Sung Goon Kang (2008), "Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using bismuth- modified carbon nanotube electrode", *Talanta* 76, pp. 301- 308.
- [9]. Hwang Gil Ho, Han Won Kyu, Park Joon Shik, Kang Sung Goon (2008), "Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth- modified carbon nanotube electrode", *Talanata* 76, pp. 301- 308
- [10]. Krolicka A., Pauliukaite R., Svancara I., Metelka R., Bobrowski A., Norkus E., Kalcher K., Vytras Karel. (2002). "Bismuth- film- plated carbon paste electrodes", *Electrochemistry Communications* 4, pp. 193- 196.
- [11]. Phong N.H., Hop N.V., Nghi T.V., Anh N.T.N. (2008), "Development of bismuth film electrode for adsorptive stripping voltummetric measurement of trace cadmium in the presence of 2 -MBT", *Proceedings of the International Scientific Conference on "Chemistry for Development and Intergration"*, Hanoi, pp. 549- 557.
- [12]. Sandeep Kumar Vashist, Dan Zheng, Khalid Al-rubeaab, John H.T. Luong, Fwu-Shan Sheu (2010), "Advances in carbon nanotubes based electrochemical sensors for bioanalytical applications", *Biotechnology Advances*, pp.1-20.