

NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN ĐIỆN CỰC MÀNG BISMUT IN SITU CHO PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN HẤP PHỤ SÓNG VUÔNG XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT CADIMI VÀ CHÌ

Đến tòa soạn 21-6-2018

Nguyễn Mậu Thành

Trường Đại học Quảng Bình

Nguyễn Đình Luyện

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

Nguyễn Văn Hợp, Nguyễn Mậu Thành

Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

SUMMARY

DEVELOPMENT OF IN SITU BISMUTH FILM ELECTRODE FOR SQUARE-WAVE ADSORPTION STRIPPING VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF TRACE CADMIUM AND LEAD

Bismuth film electrode prepared in situ on glassy carbon disk surface (abbreviated to BiFE in situ) was used as working electrode for square-wave adsorption stripping voltammetry (SqW-AdSV) for the determination of cadmium (Cd) and lead (Pb) in HEPES buffer (pH = 7.3) and the presence of calcein blue (CB) as a complexing ligand. The influence of the factors on Cd and Pb stripping peak current (I_p) such as: Bi^{III} concentration, HEPES and CB concentrations, deposition potential and deposition time, adsorptive potential and adsorptive time, the electrode rotating speed, interferences... were investigated. At the deposition potential of -1500 mV, the deposition time of 90 s and the adsorptive potential of -400 mV, the adsorptive time of 1 s, the method gained high sensitivity (116 ± 6 and 105 ± 5 nA/ppb for Cd and Pb, respectively), good reproducibility of the I_p : RSD = 9% and 2% ($n = 9$) for Cd and Pb, respectively, low detection limit (3σ) ($1.4 - 1.6$ ppb for each metal); linear correlation between the I_p and the metal concentration was good in the range of 2 – 50 ppb ($R \geq 0,99$).

1. MỞ ĐẦU

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, trong đó có Cd và Pb - một trong những kim loại có độc tính cao và thường có mặt ở mức vết và siêu vết trong các đối tượng sinh hóa và môi trường [1]. 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 (HMDE) hoặc điện

cực màng thủy ngân (MFE). 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 vàng (AuFE), điện cực màng bạc (AgFE), vi điện cực sợi cacbon, điện cực biến tính..., và đặc biệt là điện cực màng Bismut (BiFE) được nghiên cứu nhiều từ những năm 2000 của thế kỷ 20 [9]. Ở nước ta, những nghiên cứu phát triển điện cực BiFE cho phương pháp von-ampe hòa tan cũng được bắt đầu từ những năm 2000 của thế kỷ 20, nhưng chủ yếu là cho

phương pháp von-ampe hòa tan anot (ASV) [1], các nghiên cứu về phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ (AdSV), còn rất hạn chế [2, 7]. Trong công bố trước đây, chúng tôi đã nghiên cứu sơ bộ về khả năng sử dụng điện cực BiFE cho phương pháp AdSV xác định Pb, Cd với phối tử tạo phức calcein blue và sử dụng kỹ thuật von-ampe xung vi phân (DP) để ghi tín hiệu von-ampe hòa tan [2] (lúc này phương pháp được ký hiệu là DP-AdSV).

Bài báo này đề cập đến các kết quả nghiên cứu chi tiết hơn về xác định đồng thời Cd và Pb bằng phương pháp AdSV sử dụng điện cực BiFE trong nền đệm HEPES, có mặt calcein blue làm phối tử tạo phức và sử dụng kỹ thuật von-ampe sóng vuông (SqW) để ghi tín hiệu von-ampe hòa tan (lúc này phương pháp được ký hiệu là SqW-AdSV); đồng thời so sánh độ nhạy của phương pháp SqW-AdSV và DP-AdSV.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị và hóa chất

Máy phân tích điện hóa 797 VA Computrace của hãng Metrohm (Switzerland); Hệ điện cực 694 VA-Stand của hãng Metrohm gồm 3 điện cực: Điện cực đĩa rỗng than thủy tinh (GC) đường kính $2,8 \pm 0,1$ mm tự chế tạo, điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl 3M và điện phụ trợ dây Pt. Máy đo pH của hãng Mettler Toledo.

Các hóa chất được sử dụng là hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck, gồm: HEPES (axit 2 - [4 - (2 - hydroxymethyl) - 1 - piperazinyl] - ethanesulfonic), NH_3 , CH_3COONa , CH_3COOH , NaOH , HCl , Bi^{III} , Pb^{II} , Cd^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Calcein Blue (CB). 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.

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

Điện cực đĩa rỗng than thủy tinh (GC) đường kính $2,8 \pm 0,1$ mm được mài bóng với bột nhôm oxit chuyên dụng có kích thước hạt 0,2 μm , 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} , Cd^{II} , Pb^{II} , phối tử tạo phức CB và đệm HEPES) trong giai đoạn

điện phân dung dịch ở thế và ở thời gian xác định với điện cực làm việc (WE) là điện cực rỗng đĩa quay than thủy tinh. Lúc này, Bi^{III} bị khử tạo thành Bi kim loại bám trên đĩa rỗng than thủy tinh, tạo thành điện cực BiFE *in situ* (điện cực làm việc/WE) và đồng thời, Cd^{II} và Pb^{II} cũng bị khử thành Cd, Pb bám lên bề mặt điện cực WE.

2.3. Tiến trình ghi đường von-ampe hòa tan

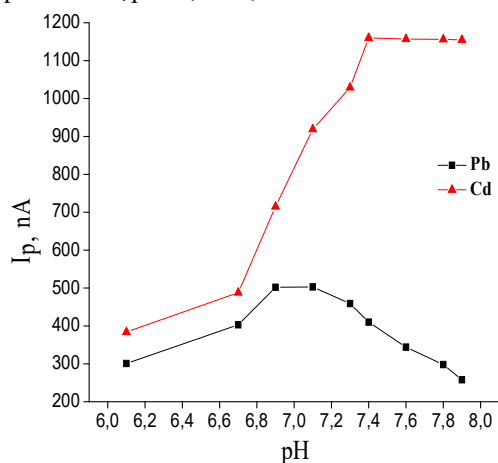
Cho dung dịch nghiên cứu (chứa Cd^{II} , Pb^{II} , Bi^{III} , phối tử tạo phức calcein blue (CB) và đệm HEPES 3 mM, pH = 7,3) vào bình điện phân chứa ba điện cực, điện cực đĩa rỗng than thủy tinh, điện cực so sánh và điện phụ trợ). Tiến hành điện phân dung dịch nghiên cứu ở thế điện phân (E_{dp}) xác định (E_{dp} âm hơn $E_{1/2}$ của cặp $\text{Cd}^{\text{II}}/\text{Cd}$) trong khoảng thời gian điện phân (t_{dp}) xác định (lúc này điện cực đĩa than thủy tinh quay với tốc độ không đổi). Trong giai đoạn này, Bi^{III} bị khử tạo thành điện cực màng BiFE *in situ* trên bề mặt đĩa rỗng than thủy tinh (WE). Đồng thời, Cd^{II} , Pb^{II} cũng bị khử thành Cd, Pb tập trung trên bề mặt điện cực WE. Kết thúc giai đoạn này, ngừng quay điện cực WE và chuyển thế từ E_{dp} đến giá trị E_{hp} (thế hấp phụ) xác định (E_{hp} dương hơn $E_{1/2}$ của cặp $\text{Pb}^{\text{II}}/\text{Pb}$) trong khoảng thời gian xác định (thời gian hấp phụ t_{hp}). Lúc này Cd, bị oxi hóa tạo thành Cd^{II} , Pb^{II} và chúng sẽ kết hợp ngay với phối tử CB có mặt trong lớp dung dịch sát bề mặt WE tạo thành phức bền và phức đó được hấp phụ ngay lên bề mặt WE và được làm giàu trên WE. Kiểu làm giàu như vậy được gọi là kiểu làm giàu 2 giai đoạn (kết tủa – hòa tan và hấp phụ). Tiếp theo, quét thế catot biến thiên tuyến tính theo thời gian (với tốc độ quét thế không đổi) từ E_{hp} đến thế âm hơn và đồng thời ghi đường von-ampe hòa tan theo kỹ thuật von-ampe sóng vuông (SqW) với các thông số kỹ thuật thích hợp. Để phép đo có độ lặp lại tốt, cần tiến hành làm sạch bề mặt WE trước mỗi phép đo bằng cách áp lên WE một thế đủ dương (E_{clean}) trong thời gian khoảng 10 - 30 s (t_{clean}) để hòa tan các kim loại bám trên bề mặt WE. Cuối cùng, xác định thế đỉnh (E_p) và cường độ dòng đỉnh hòa tan (I_p) của Pb và Cd từ đường von-ampe hòa tan thu được.

Đường von-ampe hòa tan đối với mẫu trắng - mẫu được chuẩn bị từ nước cất, có thành phần tương tự như dung dịch nghiên cứu, nhưng không chứa Cd^{II} và Pb^{II} , cũng được ghi tương tự như trên. 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 , I_p đều được thực hiện tự động trên máy phân tích điện hóa 797 VA Computrace (Metrohm, Thụy Sĩ) theo một chương trình phần mềm đã lập sẵn.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của pH

Điều chỉnh pH của dung dịch nghiên cứu bằng dung dịch NH_3 0,5 M. Kết quả cho thấy, khi $\text{pH} < 6,8$ và $\text{pH} > 8$ thì I_p của Cd và Pb thấp. Ở những $\text{pH} > 7,4$, I_p của Pb giảm mạnh, còn I_p của Cd hầu như không đổi (hình 1). Khoảng pH thích hợp là 7,0 – 7,5.



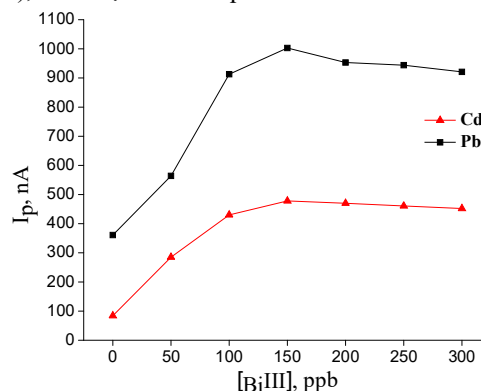
Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến I_p của Cd và Pb

Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): Nồng độ Bi^{III} $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 150$ ppb, $[\text{Cd}^{\text{II}}] = [\text{Pb}^{\text{II}}] = 5$ ppb, $[\text{HEPES}] = 3$ mM, $[\text{CB}] = 1$ μM ; thế điện phân $E_{dp} = -1500$ mV; thời gian điện phân $t_{dp} = 90$ s; tốc độ quay điện cực $\omega = 400$ vòng/phút; thế hấp phụ làm giàu $E_{hp} = -300$ mV; thời gian hấp phụ làm giàu $t_{hp} = 1$ s; kỹ thuật von-ampe sóng vuông (SqW): biên độ sóng vuông $\Delta E = 25$ mV; bước thế $U_{step} = 4$ mV; tần số sóng vuông $f = 50$ Hz; tốc độ quét thế $v = 200$ mV/s; khoảng quét thế $E_{range} = -300$ đến -1100 mV; Thế làm sạch $E_{clean} = 500$ mV; thời gian làm

sạch $t_{clean} = 30$ s.

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

Tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Bi^{III} trong khoảng 0 - 300 ppb, ở mỗi nồng độ Bi^{III} ghi lặp lại 4 đường von-ampe hòa tan ($n = 4$), thu được các kết quả ở hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ Bi^{III} đến I_p của Cd và Pb

(*) ĐKTN: $[\text{Cd}^{\text{II}}] = [\text{Pb}^{\text{II}}] = 5$ ppb; $\text{pH} = 7,3$;

Các ĐKTN khác như ở hình 1.

Khi $[\text{Bi}^{\text{III}}]$ tăng trong khoảng 0 – 150 ppb, I_p của Cd và Pb tăng. Ở những $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 150 - 300$ ppb, I_p của Cd và Pb hầu như không thay đổi. $[\text{Bi}^{\text{III}}]$ được chọn là 150 ppb.

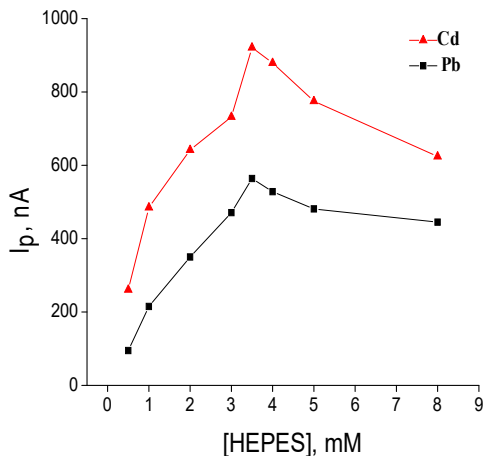
3.3. Ảnh hưởng của nồng độ calcein blue (CB)

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ CB trong khoảng 0 - 5 μM ($[\text{Cd}^{\text{II}}] = [\text{Pb}^{\text{II}}] = 5$ ppb; $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 150$ ppb; $\text{pH} = 7,3$; các ĐKTN khác như ở hình 1) cho thấy: Khi nồng độ CB tăng, I_p của Cd và Pb tăng; Song, ở những nồng độ CB lớn hơn 1 μM , I_p của Cd và Pb giảm dần. Khi nồng độ CB đủ lớn, nó sẽ cạnh tranh hấp phụ trên bề mặt điện cực WE (BiFE *in situ*) và do vậy, làm giảm hiệu quả làm giàu Cd và Pb trên WE, dẫn đến làm giảm I_p của Cd và Pb. Nồng độ CB được chọn là 1 μM .

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ HEPES

Nghiên cứu trước đây [2] đã cho thấy rằng, trong các nền đệm khác nhau (đệm hữu cơ - HEPES, TRIS và đệm vô cơ - axetat, amoni), đệm HEPES cho độ nhạy tốt nhất, tức là dòng đỉnh hòa tan I_p của Cd và Pb cao nhất. Do vậy, đệm HEPES được chọn cho nghiên cứu này. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ

HEPES trong khoảng $[\text{HEPES}] = 0,5 - 8 \text{ mM}$, ở mỗi nồng độ HEPES ghi lặp lại 4 đường von-ampe hòa tan ($n = 4$), cho thấy ở hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ HEPES đến I_p của Cd và Pb

(*) ĐKTN: $[\text{Cd}^{\text{II}}] = [\text{Pb}^{\text{II}}] = 5 \text{ ppb}$; $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 150 \text{ ppb}$; $\text{pH} = 7,3$; $[\text{CB}] = 1 \text{ }\mu\text{M}$; Các ĐKTN khác như ở hình 1.

Từ hình 3 ta thấy, I_p của Cd và Pb tăng khi tăng nồng độ HEPES trong khoảng $0,5 - 3,5 \text{ mM}$; nhưng lại giảm khi nồng độ HEPES lớn hơn $3,5 \text{ mM}$. Có thể sự tăng nồng độ HEPES trong dung dịch đã làm giảm hiệu quả hấp phụ làm giàu trên bề mặt điện cực BiFE *in situ* và do vậy, làm giảm I_p của Cd và Pb. Mặt khác, ở những nồng độ HEPES lớn hơn 3 mM , độ lặp lại của I_p đối với Cd và Pb đều giảm: khi $[\text{HEPES}] = 3 \text{ mM}$, RSD đối với cả Cd và Pb là 2%; nhưng khi $[\text{HEPES}] > 3 \text{ mM}$, RSD tương ứng đối với Cd và Pb là 7 – 11% và 3 – 6%, $n = 4$). Như vậy, nồng độ HEPES = 3 mM là thích hợp nhất.

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

Kết quả khảo sát thế điện phân E_{dp} trong khoảng từ -1000 đến -1800 mV (cố định $[\text{Cd}^{\text{II}}] = [\text{Pb}^{\text{II}}] = 5 \text{ ppb}$; $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 150 \text{ ppb}$; $[\text{CB}] = 1 \text{ }\mu\text{M}$; $[\text{HEPES}] = 3 \text{ mM}$; $\text{pH} = 7,3$; các ĐKTN khác như ở hình 1) cho thấy: Khi E_{dp} càng âm (âm hơn -1200 mV), I_p của Cd và Pb càng tăng, do chúng bị khử mạnh và tập trung nhiều hơn lên bề mặt điện cực WE (BiFE *in situ*); Song, ở những thế âm hơn -1200 mV , nhiều ion kim loại khác (nếu có mặt trong dung dịch) như Cu^{II} , Zn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} ... cũng có thể bị khử

thành kim loại kết tủa trên bề mặt điện cực WE, dẫn đến làm nhiễu bẩn điện cực và có thể cạnh tranh trong giai đoạn hấp phụ làm giàu tiếp theo, làm tăng đường nền của tín hiệu von-ampe hòa tan và cản trở phép đo Cd và Pb. Giá trị $E_{\text{dp}} = -1500 \text{ mV}$ được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

Khi thay đổi thời gian điện phân t_{dp} trong khoảng $30 - 90 \text{ s}$ (với $E_{\text{dp}} = -1500 \text{ mV}$ và các ĐKTN như ở mục 3.5) lượng Cd và Pb được tích lũy trên bề mặt điện cực WE tăng, dẫn đến tăng hiệu quả làm giàu và do đó I_p của Cd và Pb tăng theo t_{dp} . Khi t_{dp} tăng trong khoảng $120 - 180 \text{ s}$, I_p của Cd và Pb hầu như không tăng. Mặt khác, khi t_{dp} tăng sẽ làm tăng lượng các kim loại khác tích lũy trên bề mặt điện cực WE và do vậy, có thể cản trở phép đo. Giá trị $t_{\text{dp}} = 90 \text{ s}$ được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.7. Ảnh hưởng của thế và thời gian hấp phụ làm giàu

Kết thúc giai đoạn điện phân, kim loại Me (Cd, Pb) được tích lũy trên bề mặt điện cực WE. Tiếp theo là giai đoạn hấp phụ làm giàu: Đặt thế trên WE đến một thế dương hơn (được gọi là thế hấp phụ làm giàu E_{hp}) trong khoảng thời gian xác định (thời gian hấp phụ làm giàu t_{hp}) để oxi hóa hòa tan Me thành Me^{II} , Me^{II} này tạo phức ngay với phối tử CB có sẵn trong lớp dung dịch sát bề mặt điện cực và phức tạo thành $\text{Me}^{\text{II}}\text{-CB}$ được hấp phụ làm giàu trên bề mặt WE. Khảo sát ảnh hưởng của E_{hp} trong khoảng từ -150 mV đến -500 mV (cố định $E_{\text{dp}} = -1500 \text{ mV}$; $t_{\text{dp}} = 90 \text{ s}$; các ĐKTN khác như ở mục 3.5) cho thấy: Khi E_{hp} âm dần, hiệu quả hấp phụ tăng lên, dẫn đến làm tăng I_p của Cd và Pb; Song, ở thế âm hơn -500 mV , là thế gần với thế khử Pb^{II} về Pb (khoảng -600 mV), nên hiệu quả làm giàu phức $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-CB}$ trên bề mặt WE sẽ không cao; Do vậy, E_{hp} được chọn là -400 mV .

Trong khoảng thời gian hấp phụ làm giàu $t_{\text{hp}} = 0 - 4 \text{ s}$, I_p của Cd và Pb giảm dần. Có thể, sự tăng t_{hp} đã làm tăng sự giải hấp phức $\text{Me}^{\text{II}}\text{-CB}$ khỏi bề mặt WE, nên đã làm giảm hiệu quả làm giàu. Giá trị $t_{\text{hp}} = 1 \text{ s}$ là thích hợp.

3.8. 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 200 – 1000 vòng/phút (rpm) ở các ĐKTN thích hợp cho thấy: Ở ω lớn hơn 400 rpm, I_p của Cd và Pb có xu thế giảm dần và độ lặp lại của I_p kém hơn: Trong khoảng $\omega = 600 - 1000$ rpm, RSD đối với Cd và Pb tương ứng là 8 – 19% và 9 – 13% ($n = 4$); với $\omega = 400$ rpm, RSD đối với Cd và Pb khoảng 1 – 2% ($n = 4$). Khi tăng ω sẽ tăng sự chuyển khối, dẫn đến làm tăng lượng Me kết tủa trên bề mặt WE. Nhưng khi kết thúc giai đoạn điện phân và chuyển ngay sang giai đoạn hấp phụ làm giàu, nếu ω lớn, sẽ làm cho dung dịch sát bề mặt WE vẫn chuyển động theo quán tính và do vậy, có thể làm giảm hiệu quả giai đoạn hấp phụ (chẳng hạn, làm tăng sự giải hấp), dẫn đến làm giảm I_p . Do vậy, giá trị $\omega = 400$ rpm là thích hợp.

3.9. Ảnh hưởng của các thông số kỹ thuật von-ampe sóng vuông (SqW)

- *Ảnh hưởng của biên độ sóng vuông (ΔE):* Kết quả khảo sát ΔE trong khoảng 15 - 40 mV (với các ĐKTN thích hợp) cho thấy, có tương quan tuyến tính tốt giữa ΔE và I_p của Cd và Pb với R (hệ số tương quan) $> 0,98$. Song, khi tăng ΔE , đường nền dâng cao, dẫn đến làm giảm độ phân giải đỉnh và giảm độ lặp lại của I_p . Giá trị $\Delta E = 25$ mV được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo (với $\Delta E = 25$ mV, RSD đối với Cd và Pb tương ứng là 7% và 3%, $n = 4$).

- *Ảnh hưởng của tần số sóng vuông (f):* Khi tăng f và cố định bước thế ($U_{step} = 4$ mV), sẽ đồng nghĩa với tăng tốc độ quét thế (v), vì $v = U_{step} \times f$. Trong khoảng $f = 20 - 60$ Hz (ứng với $v = 80 - 240$ mV/s), giữa f và I_p của kim loại (Cd và Pb) có tương quan tuyến tính tốt với R $> 0,97$ đối với cả 2 kim loại. Song, khi $f > 60$ Hz (ứng với $v > 240$ mV/s), I_p tăng không đáng kể và đường nền dâng cao, làm giảm độ phân giải đỉnh. Giá trị f được chọn là 50 Hz.

- *Ảnh hưởng của bước thế (U_{step}):* Giữa v , f và U_{step} có quan hệ với nhau, nên khi cố định f , v sẽ thay đổi khi U_{step} thay đổi. Kết quả khảo sát

cho thấy, khi tăng U_{step} trong khoảng 2 - 5 mV, I_p của Cd và Pb tăng; nhưng khi $U_{step} = 6$ và 7 mV, I_p của Cd và Pb tăng không đáng kể và đường nền dâng cao. Giá trị $U_{step} = 4$ mV là thích hợp.

3.10. Ảnh hưởng của các chất cản trở

- *Ảnh hưởng của oxi hòa tan (DO):* Các thí nghiệm trên được tiến hành trong điều kiện không đuổi DO khỏi dung dịch nghiên cứu. Nồng độ DO trong dung dịch nước thường cỡ 0,1 mM và O_2 bị khử trong vùng thế -200 đến -1000 mV (tùy thuộc vào thành phần nền và kiểu điện cực WE), nên có thể ảnh hưởng đến phép đo von-ampe hòa tan. Tiến hành thí nghiệm trong hai trường hợp - không đuổi và có đuổi DO (bằng cách sục khí N_2 sạch qua dung dịch trong 5 phút) cho thấy, ở các ĐKTN thích hợp, khi có đuổi DO, I_p của Me (Cd, Pb) cao hơn so với khi không đuổi DO và có độ lặp lại tốt hơn, RSD đối với cả Cd và Pb đều là 4%, thấp hơn so với khi không đuổi DO: RSD đối với Cd và Pb tương ứng là 14 và 10% ($n = 4$). Do có ảnh hưởng của DO, nên khi phân tích các mẫu thực tế, cần thiết phải kiểm tra độ đúng và độ lặp lại của phương pháp phân tích.

- *Ảnh hưởng của Zn và Cu:* Zn, Cu là 2 kim loại thường đi kèm với Cd và Pb; Zn có đỉnh hòa tan gần đỉnh hòa tan của Cd, còn Cu có đỉnh hòa tan gần đỉnh hòa tan của Pb, nên chúng có thể ảnh hưởng đến phép xác định Me (Cd, Pb). Để đánh giá ảnh hưởng của Zn, tiến hành thí nghiệm với các tỉ lệ $[Zn^{II}]/[Me^{II}]$ (ppb/ppb) khác nhau bằng cách thêm dần Zn^{II} vào dung dịch nghiên cứu chứa 5 ppb Cd^{II} và 5 ppb Pb^{II} (ở các ĐKTN thích hợp) trong hai trường hợp: $E_{dp} = -1500$ mV và $E_{dp} = -1200$ mV. Các kết quả thu được cho thấy:

i) *Ảnh hưởng của Zn:*

– Ở $E_{dp} = -1500$ mV, khi nồng độ của Zn^{II} gấp trên 10 lần nồng độ $[Me^{II}]$, I_p của Me có độ lặp lại không đạt yêu cầu (với $[Zn^{II}]/[Me^{II}] = 15$, RSD đối với Cd và Pb tương ứng là 47 và 37%, $n = 2$); Khi $[Zn^{II}]/[Me^{II}] \leq 10$, RSD đối với cả Cd và Pb đều $< 18\%$ ($n = 2$) và đạt yêu cầu. Nếu chấp nhận quan hệ tuyến tính giữa I_p và $[Me^{II}]$ có dạng $I_p = k[Me^{II}]$, với k là hệ số tỉ lệ, thì RSD đối với I_p và $[Me^{II}]$ là như nhau. Mặt khác, theo phương trình Horwitz, ở những

nồng độ $[Me^{II}] = 5$ ppb, nếu đạt được RSD (trong nội bộ phòng thí nghiệm) $\leq \frac{1}{2} RSD_{Horwitz}$ là đạt yêu cầu; $RSD_{Horwitz}$ là tính theo phương trình Horwitz: đối với $[Me^{II}] = 5$ ppb, $RSD_{Horwitz} = 36\%$ [5].

– Khi $E_{dp} = -1200$ mV, Zn^{II} chỉ ảnh hưởng khi $[Zn^{II}]$ gấp trên 30 lần $[Me^{II}]$: với $[Zn^{II}]/[Me^{II}] \leq 30$, RSD đối với cả Cd và Pb đều $< 18\%$ ($n = 2$); với $[Zn^{II}]/[Me^{II}] = 35 - 40$, RSD đối với Cd và Pb tương ứng là 28 - 35% và 19 - 26% ($n = 2$). Rõ ràng, ở $E_{dp} = -1200$ mV, lượng Zn tích lũy trên điện cực WE ít hơn so với trường hợp $E_{dp} = -1500$ mV và do vậy, ít ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan của Me hơn.

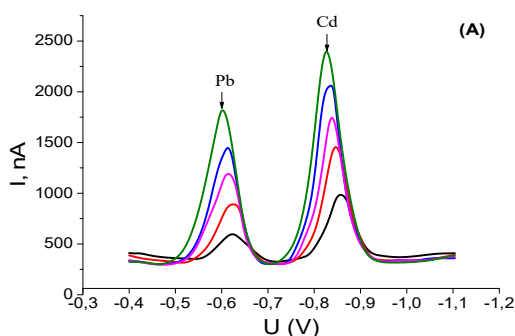
ii) Ảnh hưởng của Cu:

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Cu^{II} ở các ĐKTN thích hợp và $E_{dp} = -1200$ mV cho thấy.

– Khi $[Cu^{II}]/[Cd^{II}] \leq 10$, RSD đối với Cd $\leq 18\%$ ($n = 2$); Khi $[Cu^{II}]/[Cd^{II}] = 15 - 20$, RSD đối với Cd là 28 - 44% ($n = 2$);

– Khi $[Cu^{II}]/[Pb^{II}] \leq 15$; RSD đối với Pb $\leq 18\%$ ($n = 2$); Khi $[Cu^{II}]/[Pb^{II}] = 20$, RSD đối với Pb là 24% ($n = 2$).

Do Zn và Cu cũng ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan của Cd và Pb, nên khi phân tích mẫu thực tế, nhất thiết phải kiểm tra độ tin cậy của phương pháp phân tích qua độ lặp lại và độ đúng. Dưới đây sẽ đánh giá độ tin cậy của phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ sóng vuông (SqW-AdSV) dùng điện cực BiFE *in situ* và so sánh với phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ xung vi phân (DP-AdSV) dùng điện cực BiFE *in situ*.

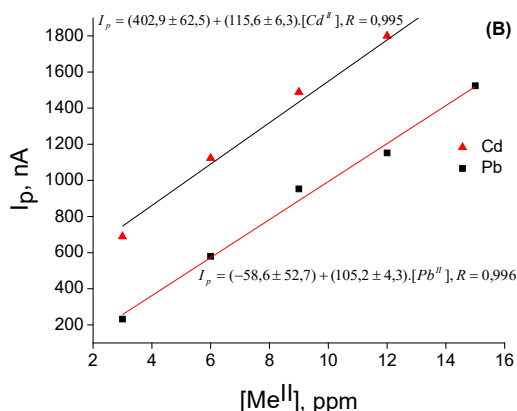


3.11. Độ lặp lại, độ nhạy, giới hạn phát hiện và khoảng tuyến tính

- **Độ lặp lại:** Ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp (nêu ở hình 4 và không đuổi DO khỏi dung dịch), phương pháp SqW-AdSV đạt được độ lặp lại tốt của I_p : RSD đối với Cd và Pb tương ứng là 9% và 2% ($n = 9$), song kém hơn so với phương pháp DP-AdSV (RSD đối với Cd và Pb tương ứng là 1,4% và 0,7%; $n = 9$ ở ĐKTN: $[Bi^{III}] = 100$ ppb; $[HEPES] = 1$ mM; $pH = 7,6$; $[CB] = 1$ μM ; $E_{dp} = -1200$ mV; $t_{dp} = 90$ s; $\omega = 600$ rpm; $E_{hp} = -300$ mV; $t_{hp} = 2$ s; $v = 30$ mV/s [2]).

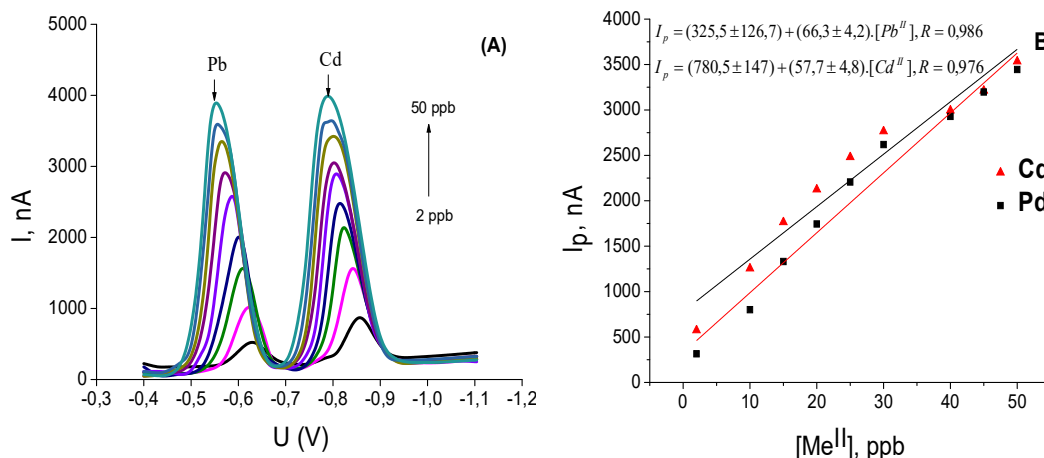
- **Độ nhạy:** Độ nhạy được đánh giá qua độ dốc (b) của đường hồi quy tuyến tính giữa I_p và $[Me^{II}]$ trong khoảng $[Me^{II}] = 3 - 15$ ppb. Ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp (nêu ở hình 7 và không đuổi DO khỏi dung dịch), phương pháp SqW-AdSV đạt được độ nhạy khá cao, tương ứng đối với Cd và Pb là (116 ± 6) nA/ppb và (105 ± 5) nA/ppb, cao hơn so với phương pháp DP-AdSV (độ nhạy đối với cả Cd và Pb khoảng 50 nA/ppb [2]).

- **Giới hạn phát hiện (LOD):** Kết quả xác định LOD theo quy tắc 3σ và áp dụng hồi quy tuyến tính cho thấy, ở các ĐKTN thích hợp, phương pháp SqW-AdSV đạt được LOD thấp đối với Cd và Pb tương ứng là 1,6 ppb và 1,4 ppb. Trong khi đó, phương pháp DP-AdSV đạt được LOD thấp hơn, đối với Cd và Pb tương ứng là 0,4 ppb và 0,3 ppb [2].



Hình 4. (A) Các đường von-ampe hòa tan của Cd và Pb khi xác định LOD và độ nhạy: Các đường ứng với $[Me^{II}]$ tăng dần là 3, 6, 9, 12 và 15 ppb; (B) Đường hồi quy tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc giữa I_p và $[Me^{II}]$

ĐKTN: $[Bi^{III}] = 150 \text{ ppb}$; $[HEPES] = 3 \text{ mM}$; $pH = 7,3$; $[CB] = 1 \text{ }\mu\text{M}$; $E_{dp} = -1500 \text{ mV}$; $t_{dp} = 90 \text{ s}$; $\omega = 400 \text{ rpm}$; $E_{hp} = -400 \text{ mV}$; $t_{hp} = 1 \text{ s}$; Kỹ thuật SqW: $\Delta E = 25 \text{ mV}$; $f = 50 \text{ Hz}$; $v = 200 \text{ mV/s}$; $E_{range} = -400 \text{ mV}$ đến -1100 mV ; $E_{clean} = 500 \text{ mV}$; $t_{clean} = 30 \text{ s}$.



Hình 5. (A) Các đường von-ampe hòa tan của Cd và Pb ở các nồng độ khác nhau (khi khảo sát khoảng tuyến tính) (B) Đường hồi quy tuyến tính giữa I_p và $[Me^{II}]$, với $[Me^{II}] = 2 - 50 \text{ ppb}$.

ĐKTN: Như ở hình 4

4. KẾT LUẬN

Điện cực BiFE *in situ* là điện cực thân thiện với môi trường và có thể sử dụng làm điện cực làm việc cho phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ (DP-AdSV và SqW – AdSV) để xác định đồng thời Cd^{II} và Pb^{II} trong dung dịch nước. Ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp, phương pháp SqW-AdSV và phương pháp DP-AdSV sử dụng điện cực BiFE *in situ* đều đạt được độ nhạy cao (hay LOD thấp) và do vậy, có thể áp dụng chúng để phân tích lượng vết Cd và Pb trong các mẫu môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Hợp, Nguyễn Hải Phong, Đặng Văn Khánh, Từ Vọng Nghi (2009). Nghiên cứu BiFE cho phương pháp von-ampe hòa tan: Áp dụng để xác định lượng vết chì và cadimi. Tạp chí Hóa học, tập 57, số 5A, tr 253-258.
2. Đặng Văn Khánh, Trần Công Dũng, Nguyễn Văn Hợp, Từ Vọng Nghi (2005). 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. Tuyển tập công

- **Khoảng tuyến tính:** Trong khoảng nồng độ $[Me^{II}] = 2 - 50 \text{ ppb}$, giữa I_p và $[Me^{II}]$ có tương quan tuyến tính tốt với $R \geq 0,99$ (hình 5). Trong khoảng nồng độ đó, phương pháp DP-AdSV cũng đạt được tương quan tuyến tính tốt với $R \geq 0,99$ [2].

trình khoa học, Hội nghị khoa học phân tích hóa, lý và Sinh học Việt Nam lần thứ 2, tr. 232-237.

3. Economou A., Voulgaropoulos A., *On-line stripping voltammetry of trace metals at a flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/sequential injection system*, Talanta 71, (2007), 758-765.
4. Horwitz W., Albert R., *The Concept of Uncertainty as Applied to Chemical Measurement*, Analyst 122, (1997), 615-617.
5. Kefala G., Economou A., *Polymer-coated bismuth film electrodes for the determination of trace metals by sequential - injection analysis/anodic stripping voltammetry*, Analytica Chimica Acta 576, (2006), 283-289.

(xem tiếp tr. 26)