

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT CADIMI VÀ KẼM
TRONG NƯỚC TỰ NHIÊN BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN
ANOT XUNG VI PHÂN SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC MÀNG BISMUT IN SITU**

Đến tòa soạn 08-05-2021

Nguyễn Mậu Thành

Trường Đại học Quảng Bình

Nguyễn Nho Dũng

Trường Đại học Thể dục Thể thao Đà Nẵng

Nguyễn Đình Luyện

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

Nguyễn Văn Hợp

Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

SUMMARY

**STUDY ON DETERMINATION OF TRACE CADMIUM AND ZINC IN NATURAL
WATER BY DIFFERENTIAL PULSE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY
USING IN SITU BISMUTH FILM ELECTRODE**

Heavy metal pollution (Hg^{II} , Pb^{II} , Cd^{II} , Ni^{II} and Zn^{II}) has become one of the most critical environmental problems today. Bismuth film electrode prepared in situ on glassy carbon disk surface (abbreviated to BiFE in situ) was used as working electrode for Differential pulse Anodic Stripping Voltammetry (DP-ASV) for the determination of cadmium (Cd) and zinc (Zn) in acetate buffer (pH = 5). The influence of the factors on Cd and Zn stripping peak current (I_p) such as: Bi^{III} concentration, pH, deposition potential and deposition time, the electrode rotating speed, interferences... were investigated. At the deposition potential of -1400 mV, the deposition time of 120s and other appropriate experimental conditions, the method gained high sensitivity (0.224 ± 0.021 ; $0.094 \pm 0.023 \mu A/ppb$ for Cd and Zn, respectively), good reproducibility of the I_p : RSD = 1.7% and 2.6% ($n = 8$) for Cd and Zn, respectively, low detection limit (3σ) (corresponding to Cd and Zn are 1.19 ppb and 1.62 ppb); linear correlation between the I_p and the metal concentration was good in the range of $5 \div 60 ppb$ ($R \geq 0.999$).

Keywords: Bismuth film, cadmium, zinc, Anodic Stripping Voltammetry.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các kim loại nặng gây độc hại với môi trường và cơ thể sinh vật khi hàm lượng của chúng vượt quá tiêu chuẩn cho phép. Quá trình công nghiệp hóa đã làm tăng lên đáng kể việc thải các chất ô nhiễm khác nhau vào môi trường. Trong số các chất ô nhiễm đó, các kim loại có khả năng gây độc hại, chẳng hạn như Cd^{II} , Cu^{II} , Pb^{II} , Hg^{II} , Zn^{II} , ... là ảnh hưởng nhất vì

chúng có khả năng gây hại đến sinh lý và hệ thống sinh học của con người [1, 2]. Với sự phát triển mạnh mẽ của khoa học và công nghệ thì đòi hỏi ngành hoá học phân tích phải phát triển và hoàn thiện các phương pháp phân tích nhằm có độ nhạy và độ chọn lọc cao để xác định chính xác lượng vết và siêu vết các kim loại nặng trong các đối tượng của môi trường đặc biệt là nước tự nhiên, vì nó vô cùng quan

trọng đối với mọi sự sống trên trái đất, là cơ sở cho sự sống của mọi sinh vật. Các phương pháp phân tích điện hoá hiện đại, mà điển hình là các phương pháp Von - Ampe hoà tan có các ưu điểm như: độ nhạy, độ chính xác, tính chọn lọc cao và giới hạn phát hiện thấp, đặc biệt là chi phí thiết bị và phân tích rẻ và do đó, rất thích hợp cho việc phân tích trực tiếp lượng vết và siêu vết các kim loại trong một số đối tượng môi trường [4]. Điện cực làm việc thường dùng trong phương pháp Von - Ampe hoà tan là điện cực thủy ngân như HDME hoặc điện cực giọt thủy ngân tĩnh (SMDE), điện cực màng hỗn hống Ag-Hg (Hg/AgFE). Nhưng do độc tính cao của thủy ngân và muối của nó, nên gây lo lắng về ô nhiễm môi trường và không thích hợp cho phân tích tại hiện trường. Tuy nhiên, do độc tính cao của thủy ngân và muối của nó, nên gây lo lắng về ô nhiễm môi trường. Chính vì vậy, hiện nay nhiều nhà khoa học tập trung nghiên cứu điện cực làm việc mới, thân thiện với môi trường và có thể thải bỏ tại hiện trường như: Các điện cực màng kim loại (màng Bi, Ag, Sb...), vi điện cực (Ag, Au, Pt, C...), và các điện cực biến tính đặc biệt là điện cực màng Bismut (BiFE) [5], nhằm mở rộng phạm vi của phương pháp. Đa số các công bố đến nay đều cho rằng, điện cực BiFE được tạo ra kiểu *in situ* có nhiều ưu điểm hơn so với kiểu *ex situ* do nó đạt được độ nhạy cao hơn, thao tác thí nghiệm dễ dàng hơn [9].

Bài báo này đề cập đến các kết quả nghiên cứu chi tiết hơn về xác định đồng thời Cd và Zn trong nước tự nhiên bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan anot (ASV) sử dụng điện cực BiFE trong nền đệm axetat (pH = 5) và sử dụng kỹ thuật Von-Ampe xung vi phân (DP) để ghi tín hiệu Von-Ampe hòa tan, phương pháp được ký hiệu là DP-ASV.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất được sử dụng là hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck, gồm: CH₃COONa, CH₃COOH, HNO₃, NaOH, NaCl, Na₂SO₄, HCl, Bi^{III}, Cd^{II}, Zn^{II}, triton X-100. 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.

Máy phân tích điện hóa CPA-HH5 Computerized Polarography Analyzer, Việt Nam; Hệ điện cực 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; Cân phân tích Precisa XB 220A, Thụy Sĩ; Máy cất nước hai lần Aquatron, Bibby Sterilin, Anh; Máy siêu âm Cole – Parmer 8890; Micropipet các loại: $10 \div 100 \mu\text{L}$; $100 \div 1000 \mu\text{L}$; $1000 \div 5000 \mu\text{L}$, Labnet, Mỹ.

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 $0,2 \mu\text{m}$, 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}, Zn^{II} và đệm axetat (pH = 5) trong giai đoạn điện phân dung dịch ở thế và 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 Zn^{II} cũng bị khử thành Cd và Zn bám lên bề mặt điện cực WE.

2.3. Tiến trình ghi đường Von-Ampe hòa tan

Cho dung dịch nghiên cứu (chứa Bi^{III}, Cd^{II}, Zn^{II} và đệm axetat với pH = 5) 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 -1400 mV (E_{dp}), trong khoảng thời gian 120 s (t_{dp}). Trong giai đoạn điện phân, điện cực quay với tốc độ không đổi (ω), Bi kim loại bám trên bề mặt điện cực GC tạo ra điện cực màng BiFE *in situ* và đồng thời Cd và Zn được làm giàu trên bề mặt điện cực (do nồng độ Cd và Zn trên bề mặt điện cực lớn hơn nhiều so với nồng độ của chúng trong dung dịch). Kết thúc giai đoạn làm giàu, ngừng quay điện cực $10 \div 15 \text{ s}$ (t_{rest}) và tiến hành quét thế

biến thiên tuyến tính theo thời gian với tốc độ không đổi theo chiều anot (từ -1400 đến +300 mV) và đồng thời ghi tín hiệu hòa tan bằng kỹ thuật Von-Ampe xung vi phân với các thông số kỹ thuật thích hợp, thu được đường Von-Ampe hòa tan có dạng đỉnh. Kết thúc giai đoạn hòa tan, tiến hành làm sạch bề mặt điện cực như sau: áp lên điện cực thế -1400 mV (E_{clean1}) trong thời gian 30s (t_{clean1}), lúc này các kim loại (Cd, Zn, Bi và các kim loại khác có thể có trong dung dịch như Pb, Co, Ni, Cu...) bị khử và bám lên bề mặt điện cực. Sau đó đưa thế điện cực đến thế +300 mV (E_{clean2}) trong thời gian 30s (t_{clean2}) để hòa tan hoàn toàn Bi cùng các kim loại khác có mặt trên bề mặt điện cực. Cuối cùng, xác định E_p và I_p của Cd^{II} và Zn^{II} từ các đường Von-Ampe hòa tan thu được. Đường Von-Ampe hòa tan của mẫu trắng (hay nền) mẫu được chuẩn bị từ nước cất, có thành phần tương tự như dung dịch nghiên cứu, nhưng không chứa Cd^{II} và Zn^{II} cũng được ghi tương tự như trên. Tiến hành định lượng Cd và Zn bằng phương pháp thêm chuẩn (3 ÷ 5 lần thêm). 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 CPA-HH5 Computerized Polarography Analyzer, Việt Nam theo một chương trình phần mềm đã lập sẵn.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

Bismut kim loại sẽ kết tủa *in situ* trên bề mặt điện cực đĩa than thủy tinh (điện cực GC) tạo ra điện cực BiFE và nó được kết tủa trong giai đoạn làm giàu, nên nồng độ Bi^{III} ($[\text{Bi}^{\text{III}}]$) là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan (I_p) của kim loại Cd và Zn. Tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Bi^{III} trong khoảng 100 ÷ 1000 ppb, ở mỗi nồng độ Bi^{III} ghi lặp lại 4 đường Von-Ampe hòa tan ($n=4$), thu được các kết quả ở bảng 1.

Từ bảng 1 cho thấy, khi $[\text{Bi}^{\text{III}}]$ tăng trong khoảng 100 ÷ 600 ppb, I_p của Cd và Zn đều tăng. Nhưng ở những $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 700$ ppb thì I_p của Zn lại giảm sau đó tăng dần. Bên cạnh đó khi $[\text{Bi}^{\text{III}}] \geq 700$ ppb thì I_p của Cd tăng nhưng tăng chậm, mặt khác tại $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 600$ ppb, RSD của cả Cd và Zn đều thấp do đó $[\text{Bi}^{\text{III}}]$ được chọn là 600 ppb.

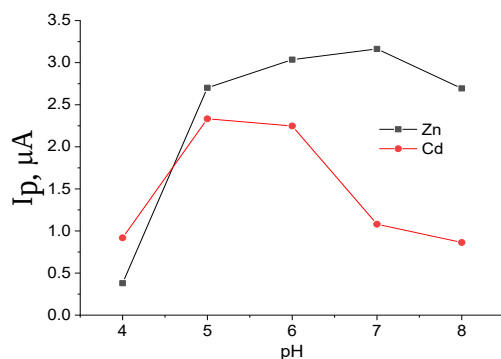
Bảng 1. Giá trị $I_{p, \text{TB}}$ và RSD ở các $[\text{Bi}^{\text{III}}]$ khác nhau (*)

$[\text{Bi}^{\text{III}}]$, ppb	Cd		Zn	
	$I_p(\text{Cd})$, μA	RSD, %	$I_p(\text{Zn})$, μA	RSD, %
100	0,512	0,2	0	-
200	0,771	1,1	0,956	2,5
300	0,988	2,4	2,198	5,4
400	1,330	1,8	2,289	1,8
500	1,602	2,1	2,413	4,6
600	1,829	2,0	2,578	3,8
700	1,790	3,7	2,601	4,1
800	1,827	2,8	2,709	3,7
900	2,012	4,5	2,765	3,9
1000	2,315	3,4	2,892	5,2

(*) Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): $[\text{Cd}^{\text{II}}] = [\text{Zn}^{\text{II}}] = 15$ ppb; pH = 5 thế điện phân $E_{dp} = -1400$ mV; thời gian điện phân $t_{dp} = 120$ s; tốc độ quay điện cực $\omega = 2000$ vòng/phút; kỹ thuật Von-Ampe xung vi phân (DP); biên độ xung $\Delta E = 25$ mV; bước thế $U_{\text{step}} = 10$ mV; $f = 50$ Hz; tốc độ quét thế $v = 25$ mV/s; khoảng quét thế $E_{\text{range}} = -1400 \div +300$ mV; làm sạch điện cực ở $E_{\text{clean1}} = -1400$ mV; $t_{\text{clean1}} = 30$ s và $E_{\text{clean2}} = +300$ mV; $t_{\text{clean2}} = 30$ s; thời gian làm sạch $t_{\text{clean}} = 30$ s.

3.2. Ảnh hưởng của pH

Điều chỉnh pH của dung dịch nghiên cứu bằng dung dịch NaOH 1M. Kết quả cho thấy, pH trong khoảng 4 ÷ 5 thì I_p của Cd và Zn đều tăng. Ở những pH > 6, I_p của Cd giảm mạnh, còn I_p của Zn tăng nhẹ đến pH > 7 thì giảm (hình 1). Do đó khoảng pH thích hợp là 5 ÷ 6.



Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến I_p của Cd và Zn ĐKTN: $[\text{Bi}^{\text{III}}] = 600$ ppb; $[\text{Cd}^{\text{II}}] = [\text{Zn}^{\text{II}}] = 15$ ppb; Các ĐKTN khác như ở bảng 1.

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

Kết quả khảo sát thế điện phân E_{dp} trong khoảng từ -1200 đến -1500 mV (cố định $[Cd^{II}] = [Zn^{II}] = 15$ ppb, $[Bi^{III}] = 600$ ppb; $[Axetat] = 0,1$ M; pH = 5; các ĐKTN khác như ở bảng 1) cho thấy: Khi tăng E_{dp} trong khoảng từ -1200 mV đến -1500 mV, I_p của Cd và Zn tăng gần tuyến tính, 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} , Pb^{II} , Co^{II} , Ni^{II} ... cũng có thể bị khử thành kim loại kết tủa trên bề mặt điện cực WE, dẫn đến làm nhiễm bẩn điện cực và có thể cản trở phép đo Cd và Zn (ảnh hưởng cản trở của các kim loại đó được đề cập ở mục 3.9). Với mục đích thu được giá trị I_p cao và độ lặp lại của I_p tốt đối với Cd và Zn, nên giá trị $E_{dp} = -1400$ mV được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo. Ở E_{dp} này, độ lặp lại của I_p của Cd và Zn đều khá tốt với $RSD = 0,3 \div 1,5$ % ($n = 4$).

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

Khi thay đổi thời gian điện phân t_{dp} trong khoảng $30 \div 180$ s (với $E_{dp} = -1400$ mV và các ĐKTN như ở mục 3.3) lượng Cd và Zn 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 Zn tăng theo t_{dp} . Khi t_{dp} tăng trong khoảng $150 \div 180$ s, I_p của Cd và Zn hầu như không tăng. Mặt khác, khi t_{dp} tăng thì sẽ làm tăng thời gian phân tích và đồng thời tăng lượng các kim loại khác tích lũy trên bề mặt điện cực $BiFe$ *in situ*, do vậy có thể cản trở phép đo. Giá trị $t_{dp} = 120$ s được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.5. 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 $1600 \div 2800$ vòng/phút (rpm) ở các ĐKTN thích hợp cho thấy: Khi ω lớn hơn 2000 rpm, I_p của Cd và Zn có xu thế giảm dần và độ lặp lại của I_p kém hơn: Trong khoảng $\omega = 1600 \div 2000$ rpm, RSD đối với Cd và Zn tương ứng là $2,8 \div 6,3\%$ và $1,4 \div 4,5\%$ ($n = 4$); với $\omega = 2000$ rpm, RSD đối với Cd và Zn khoảng $1,1 \div 1,6\%$ ($n = 4$). Khi tăng ω sẽ tăng

sự chuyển khối, dẫn đến làm tăng lượng kim loại 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, 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 $\omega = 2000$ rpm là thích hợp.

3.6. Ảnh hưởng của biên độ xung vi phân.

Trong phương pháp Von-Ampe hòa tan, biên độ xung cũng có thể ảnh hưởng đến giá trị tín hiệu I_p của kim loại cần phân tích. Biên độ xung (ΔE) tăng thì tín hiệu I_p tăng, nhưng bán chiều rộng của đỉnh hòa tan của kim loại cũng tăng và do đó làm giảm độ phân giải đỉnh, cho nên trong thực tế khi phân tích người ta thường chọn giá trị ΔE từ 10 đến 100 mV.

Kết quả khảo sát cho thấy, khi biên độ xung tăng thì dòng đỉnh hòa tan của Cd và Zn tăng theo. Tuy nhiên khi tăng biên độ xung thì nền mẫu dâng cao làm ảnh hưởng đến độ lặp lại của phương pháp. Ở biên độ xung 50 mV thì pic của Cd và Zn cân đối, chân pic thấp nên chúng tôi chọn biên độ xung là 50 mV cho những nghiên cứu tiếp theo. Ở ΔE này, độ lặp lại của I_p đối với cả hai kim loại rất tốt với $RSD \leq 0,5$ % ($n = 4$).

3.7. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế (v) (mV/s)

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tốc độ quét thế bằng cách ghi đo dòng Von-Ampe hòa tan của dung dịch chứa: $[Cd^{II}] = [Zn^{II}] = 15$ ppb với các ĐKTN: $[Axetat] = 0,1$ M (pH = 5); $E_{dep} = -1400$ mV; $v = 25$ mV/s; $t_{dep} = 120$ s; khoảng quét thế (-1400 mV ÷ +300 mV); biên độ xung 50 mV, thay đổi tốc độ quét thế từ 15 mV/s đến 30 mV/s. Khi tốc độ quét thế càng nhanh thì cường độ pic càng lớn nhưng pic của Cd lại không cân đối. Tại tốc độ quét thế 25 mV/s, pic của cả 2 ion có hình dạng cân đối, đỉnh pic cao, sự tách biệt 3 pic rõ ràng nên chúng tôi chọn tốc độ quét thế thích hợp là 25 mV/s. Ở giá trị đó, độ lặp lại I_p của Cd và Zn đều tốt, với $RSD \leq 2,5$ % ($n = 4$).

3.8. Ảnh hưởng của chế độ làm sạch bề mặt điện cực.

Tiến hành khảo sát chế độ làm sạch điện cực GC ở các trường hợp: Không làm sạch bề mặt điện cực, làm sạch điện cực 1 giai đoạn và làm sạch điện cực 2 giai đoạn, kết quả được thể hiện ở bảng 2:

Bảng 2. Ảnh hưởng của chế độ làm sạch đến I_p của kim loại ($n = 7$)^(*)

Chế độ làm sạch bề mặt điện cực	Cd		Zn	
	I_p , μA	RSD, %	I_p , μA	RSD, %
Không làm sạch bề mặt điện cực	0,671	10,3	0,524	6,5
Làm sạch điện cực 1 giai đoạn	1,035	6,8	0,715	5,7
Làm sạch điện cực 2 giai đoạn	1,462	3,2	1,107	3,6

^(*) I_p trong bảng là giá trị I_p trung bình thu được của 7 phép đo lặp lại ($n = 7$). ĐKTN: $[Cd^{II}] = [Zn^{II}] = 15$ ppb. Các ĐKTN khác như ở hình 2.

Các kết quả thu được ở bảng 2 cho thấy: Làm sạch bề mặt điện cực GC theo kiểu 2 giai đoạn cho dòng đỉnh hòa tan (I_p) cao hơn và độ lặp lại của I_p tốt hơn đối với cả Cd và Zn so với kiểu làm sạch 1 giai đoạn. Nên chúng tôi chọn chế độ làm sạch 2 giai đoạn cho nghiên cứu.

3.9. Ảnh hưởng của các chất cản trở

Khi đánh giá ảnh hưởng của chất cản trở đến tín hiệu dòng đỉnh hòa tan, giá trị sai số tương đối (RE%) là độ lệch tương đối của tín hiệu dòng đỉnh khi có và không có mặt chất cản trở, với giá trị $RE \leq 5\%$ được cho là không ảnh hưởng [8]. Pb và Cu là 2 kim loại thường đi kèm với Cd và Zn, nên chúng có thể ảnh hưởng đến phép xác định Me (Cd, Zn). Để đánh giá ảnh hưởng của Pb và Cu, tiến hành thí nghiệm với các tỉ lệ $[Pb^{II}]/[Me^{II}]$ (ppb/ppb) khác nhau bằng cách thêm dần Pb^{II} vào dung dịch nghiên cứu chứa 15 ppb Cd^{II} và 15 ppb Zn^{II} (ở các ĐKTN thích hợp) tại $E_{dp} = -1400$ mV. Thí nghiệm tương tự cho $[Cu^{II}]/[Me^{II}]$ (ppb/ppb). Các kết quả thu được cho thấy: Khi nồng độ của Pb^{II} và Cu^{II} gấp trên 2 lần nồng độ $[Me^{II}]$, thì I_p của Me có độ lặp lại không đạt yêu cầu

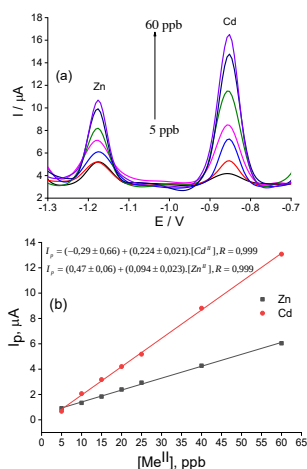
và RE đối với $Cd > 22\%$ còn với $Zn > 18\%$ ($n = 3$). Do vậy, Pb và Cu ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan của Cd và Zn, nên khi phân tích mẫu thực tế, nhất thiết phải kiểm tra độ tin cậy của phương pháp phân tích qua độ lặp lại và độ đúng. Bên cạnh đó, kết quả khảo sát ảnh hưởng của anion Cl^- đến I_p của Cd và Zn trong khoảng nồng độ $300 \div 5000$ ppm, I_p của Zn thay đổi không đáng kể với RE tương ứng là $< 13\%$, trong khi đó RE đối với Cd $> 27\%$. Như vậy, khi phân tích Cd và Zn trong các mẫu có nồng độ Cl^- lớn, cần có biện pháp loại Cl^- khỏi mẫu. Mặt khác, kết quả khảo sát ảnh hưởng của Triton X-100 cho thấy, ở những nồng độ Triton X-100 cỡ $n = 10$ ppb ($n = 1 - 9$), nó đã ảnh hưởng mạnh đến I_p của Zn và Cd ($p < 0,05$); Khi tăng nồng độ Triton X trong từ 10 đến 150 ppb, I_p của Zn và Cd giảm khoảng 40 - 60 %. Như vậy, nhất thiết phải loại trừ các chất hoạt động bề mặt và các chất hữu cơ khác có mặt trong mẫu, trước khi tiến hành định lượng bằng cách phân hủy mẫu với hỗn hợp axit hoặc chiếu xạ bằng bức xạ UV hoặc bằng vi sóng.

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

- **Độ lặp lại:** Phương pháp DP-ASV đạt được độ lặp lại tốt của I_p : RSD đối với Cd và Zn tương ứng là 1,7% và 2,6% ($n = 8$) ở ĐKTN ($[Bi^{III}] = 600$ ppb; $[Axtat] = 0,1M$; pH = 5; $E_{dp} = -1400$ mV; $t_{dp} = 120$ s; $\omega = 2000$ rpm; $v = 25$ mV/s; $\Delta E = 50$ mV; $E_{range} = -1400$ mV $\div +300$ mV).

- **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 $[Me^{II}] = 5 \div 60$ ppb. Ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp (nêu ở hình 2b), phương pháp DP-ASV đạt được độ nhạy khá cao, tương ứng đối với Cd và Zn là $(0,224 \pm 0,021) \mu A/ppb$ và $(0,094 \pm 0,023) \mu A/ppb$.

- **Khoảng tuyến tính:** Trong khoảng nồng độ $[Me^{II}] = 5 \div 60$ ppb, giữa I_p và $[Me^{II}]$ có tương quan tuyến tính tốt với $R \geq 0,999$ (hình 2a). Trong khoảng nồng độ đó, phương pháp DP-AdSV cũng đạt được tương quan tuyến tính tốt với $R \geq 0,999$ [2]. 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 DP-ASV đạt được LOD thấp đối với Cd và Zn tương ứng là 1,19 ppb và 1,62 ppb.



Hình 2. (a) Các đường Von-Ampe hòa tan của Cd và Zn ứng với $[Me^{II}]$ tăng dần là 5; 10; 15; 20; 25; 40 và 60 ppb; (b) đường hồi quy tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc giữa I_p và $[Me^{II}]$. ĐKTN: $([Bi^{III}] = 600 \text{ ppb}; [Axetat] = 0,1M; pH = 5; E_{dp} = -1400 \text{ mV}; t_{dp} = 120 \text{ s}; \omega = 2000 \text{ rpm}; v = 25 \text{ mV/s}; \Delta E = 50 \text{ mV}; E_{range} = -1400 \text{ mV} \div +300 \text{ mV};$ kỹ thuật DP; $E_{clean1} = 300 \text{ mV}; t_{clean1} = 30 \text{ s}; E_{clean2} = -1400 \text{ mV}; t_{clean2} = 30 \text{ s}$.

Bảng 3. Hàm lượng Cd và Zn trong mẫu thật được phân tích bằng phương pháp DP-ASV và GF-AAS

Mẫu phân tích	DP-ASV		GF-AAS	
	Cd (ppb)	Zn (ppb)	Cd (ppb)	Zn (ppb)
Sông Kiến Giang	$3,6 \pm 0,6^{(a)}$	$13,2 \pm 2,4$	$4,1 \pm 0,6$	$12,3 \pm 1,1$
Sông Nhật Lệ	$2,8 \pm 0,2$	$8,1 \pm 1,8$	$3,2 \pm 0,5$	$11,8 \pm 1,5$
Sông Gianh	$3,2 \pm 1,2$	$6,7 \pm 0,8$	$2,7 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,9$

(a) Giá trị trung bình $\pm$ SD (độ lệch chuẩn) ($n=3$)

Qua bảng 3 cho thấy, hàm lượng Cd và Zn trong các mẫu nước đều nằm trong phạm vi cho phép theo tiêu chuẩn QCVN 08 : 2008/BTNMT của Việt Nam về chất lượng nước sông. Đồng thời, kết quả của hai phương pháp phân tích DP-ASV và GF-AAS không khác nhau về mặt thống kê khi sử dụng Paired sample t-test để so sánh các giá trị của Cd và Zn (Cd: $t_{(2)} = 0,12, p = 0,92$; Zn: $t_{(2)} = 0,36, p = 0,75$).

4. KẾT LUẬN

Phương pháp Von-Ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV) được sử dụng để tối ưu hoá các điều kiện thí nghiệm với mục đích xác định

3.11. Phân tích mẫu thực tế

Các mẫu nước tự nhiên được lấy từ sông Kiến Giang, sông Nhật Lệ và sông Gianh đều thuộc địa phận tỉnh Quảng Bình. Mẫu sau khi lấy về đều được bảo quản bằng cách axit hóa bằng HNO_3 đặc (2 ml HNO_3 / 1 lít mẫu, $pH = 2$) và đựng trong chai nhựa polietylen – phtalat sạch. Sau đó phân hủy mẫu bằng chiếu xạ UV để phá hủy các hợp chất hữu cơ, lọc qua màng lọc tiêu chuẩn có kích thước lỗ 0,45 μm để loại bỏ các chất lơ lửng, phần nước lọc được chia làm hai phần. Phần một được phân tích trực tiếp trên thiết bị phân tích điện hóa CPA-HH5 Computerized Polarography Analyzer, Việt Nam. Phần 2 phân tích theo tiêu chuẩn TCVN 6496:2009, trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Zeenit 700P của hãng Analytika Jena (Đức), thu được kết quả ở bảng 3.

đồng thời Cd^{II} và Zn^{II} bằng điện cực làm việc BiFE *in situ* trong nền đệm axetat. Phương pháp nghiên cứu đạt được độ nhạy cao (hay LOD thấp) và cho kết quả phân tích Cd^{II} và Zn^{II} trong một số mẫu nước tự nhiên ở các con sông thuộc tỉnh Quảng Bình với kết quả đáng tin cậy khi so sánh với phương pháp chuẩn – phương pháp GF-AAS.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Hợp, Nguyễn Hải Phong, Đặng Văn Khánh, Từ Vọng Nghi. Nghiên cứu BiFE cho phương pháp Von-Ampe hòa tan: Áp dụng để xác định lượng vết chì và cadimi. *Tạp chí Hóa học*, 2009, tập 57, số 5A, 253-258.

2. J. Pan, J. A. Plant, N. Voulvoulis, C. J. Oates, and C. Ihlenfeld, "Cadmium levels in Europe: implications for human health," *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, vol. 32, no. 1, pp. 1–12,
3. Horwitz W., Albert R., The Concept of Uncertainty as Applied to Chemical Measurement, *Analyst*, 1997, 122, 615-617.
4. 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*, 2006, 576, 283-289.
5. Pauliukaite R., Brett C., Characterization and application of bismuth-film modified carbon film electrodes, *Electroanalysis*, 2005, 17, 1354-1359.
6. Stozhko N. U., Malakhova N. A., Fyodorov M. V., Brainina K. Z., Modified carboncontaining electrodes in stripping voltammetry of metal, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12, 1185-1204.
7. Wang J., Lu J., Hocevar S., Farias P., Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Analytical Chemistry*, 2000, 72, 3218-3222.
8. L.Yang, D.Liu, J. Huang, T. You, Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode, *Sensors Actuators B Chem*, 2014, 193, 166–172.
9. Wang J., Lu J., Hocevar S. B., Farias P. A. M., Ogorevc B. 2000, Bismuthcoated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry, *Analytical chemistry*, 72(14), pp. 3218-3222.