

XÁC ĐỊNH CADIMI TRONG MẪU RẮN MÔI TRƯỜNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN

Nguyễn Thị Lợi

Trường Đại học Thủ Dầu Một

TÓM TẮT

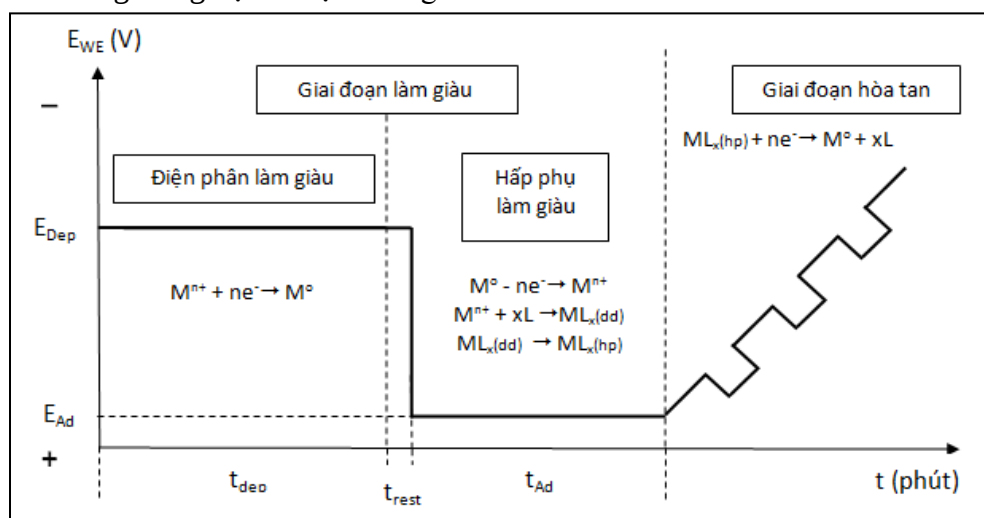
Cadimi (Cd) là kim loại nặng mặc dù tồn tại ở mức vết (cỡ ppm $\approx$ mg/l) và siêu vết (cỡ ppb $\approx$ μ g/l) nhưng lại có độc tính cao [1, 2]. Theo một số kết quả phân tích Cd trước đây: Nồng độ Cd thấp và thường đi kèm với các kim loại khác, đặc biệt là Fe với hàm lượng cao nên khó xác định. Để phát triển phương pháp xác định Cd, bài báo xây dựng quy trình tách Cd bằng kỹ thuật chiết pha rắn (SPE) kết hợp với phương pháp phân tích von-ampe hòa tan (SV) dùng điện cực màng bismut (BiFE) *insitu* được biến tính bằng nafion, độ đúng của quy trình được đánh giá qua việc phân tích mẫu so sánh đã được cấp chứng chỉ (CRM) và áp dụng thành công quy trình để xác định hàm lượng Cd trong một số mẫu trầm tích sông Hương – thành phố Huế (Giã Viên, Ngã Ba Tuần, Bao Vinh...). Bài báo này đã góp phần nghiên cứu phát triển BiFE cho phương pháp SV và áp dụng nó để xác định lượng vết kim loại độc Cd trong một số mẫu rắn môi trường.

Từ khóa: phương pháp, von-ampe, hòa tan

1. GIỚI THIỆU

Phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ (AdSV) về cơ bản khác hoàn toàn với phương pháp ASV. Theo phương pháp AdSV, phức chất tạo bởi ion kim loại với phối tử có trong dung dịch được làm giàu

(tích lũy) lên bề mặt điện cực làm việc (WE) bằng quá trình hấp phụ. Quy trình phân tích theo phương pháp AdSV cũng được thực hiện qua hai giai đoạn: giai đoạn làm giàu và giai đoạn hòa tan [5, 6, 7, 8].



Hình 1: Sơ đồ diễn biến thế trên WE theo thời gian đối với quá trình làm giàu hai giai đoạn trong phương pháp DP-AdSV

Trong phương pháp AdSV, khi ghi đường von-ampe hòa tan, người ta thường sử dụng kỹ thuật von-ampe xung vi phân hoặc sóng vuông... Khi đó, phương pháp có tên gọi tương ứng là von-ampe hòa tan hấp phụ xung vi phân (DP-AdSV) và von-ampe hòa tan hấp phụ sóng vuông (SW-AdSV). Tín hiệu hòa tan thu được có dạng đỉnh. Thế đỉnh (E_p) và cường độ dòng đỉnh hòa tan (I_p) phụ thuộc vào các yếu tố như: thành phần nền, thuốc thử tạo phức, pH, bản chất của WE, kỹ thuật ghi đường von-ampe hòa tan... Trong những điều kiện xác định, E_p đặc trưng cho bản chất điện hóa của chất phân tích và do đó, có thể phân tích định tính dựa vào E_p . I_p tỉ lệ thuận với nồng độ chất phân tích trong dung dịch và do vậy, I_p là tín hiệu dùng để phân tích định lượng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Thiết bị

Máy VA 693 Processor và hệ điện cực 694 VA-Stand tất cả đều của hãng Metrohm, Thụy Sĩ. Máy phân tích điện hóa đa năng CPA-HH5 do Việt Nam chế tạo.

Các điện cực và bình điện phân: điện cực rắn đĩa quay than thủy tinh, đường kích $2,8 \pm 0,1$ mm; điện cực so sánh: Ag/AgCl/KCl 3 M (điện cực bạc); điện cực phụ trợ: Pt; bình điện phân của hãng Metrohm có dung tích 80 mL.

Cân phân tích Precisa XB 220A, Thụy Sĩ. Máy đo pH 340 WTW, Đức.

Máy cất nước hai lần Aquatron của hãng Bibby Sterilin, Anh.

Hệ SPE có giá đỡ cho phép sử dụng đồng thời 12 cột chiết (Restek, Nhật) chứa nhựa Chelex-100 dạng Na^+ với cỡ hạt 100-200 mesh (Bio-Rad Laboratories, Richmond, CA, Mỹ). Bơm nhu động SMP-21 Eyela, Nhật Bản.

Micropipet Labpette các loại: $10 \div 100$ μ L; $100 \div 1000$ μ L; $1000 \div 5000$ μ L; của hãng Labnet, Mỹ.

Giữa các phép đo, hệ điện cực và bình điện phân được tráng rửa cẩn thận bằng HNO_3 2 M, rồi bằng nước cất hai lần. Khi không sử dụng, hệ điện cực và bình điện phân được ngâm trong HNO_3 2 M.

2.2. Hóa chất

Nước dùng để pha chế hóa chất và tráng rửa dụng cụ là nước cất 2 lần.

Các dung dịch của ion kim loại tạo điện cực màng như: Hg^{II} , Bi^{III} và các ion kim loại khác như: Zn^{II} , Cd^{II} , Pb^{II} , Cu^{II} và Fe^{III} ,... cũng là các dung dịch gốc (1000 mg/L) dùng cho quang phổ hấp thụ nguyên tử của hãng Merck, Đức. Các dung dịch trung gian và dung dịch làm việc đều được pha hàng ngày từ các dung dịch gốc.

Các dung dịch axit HNO_3 ($d = 1,41$ g/mL) và CH_3COOH ($d = 1,05$ g/mL) là của hãng Merck, Đức. Dung dịch NH_3 được chế tạo theo kiểu đẳng phí.

Các hóa chất NaOH, CH_3COONa của hãng Merck, Đức.

Các dung dịch đệm axetat 1,0M, amoni axetat 2,0 M, Tris 0,2 M đều được pha từ các hóa chất của hãng Merck, Đức.

Thuốc thử tạo phức 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT) được pha trong rượu etylic 96° của hãng Merck (Đức).

Dung dịch Nafion 1% được pha loãng từ dung dịch Nafion 5% (Fluka, Đức) với rượu etylic 96°.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

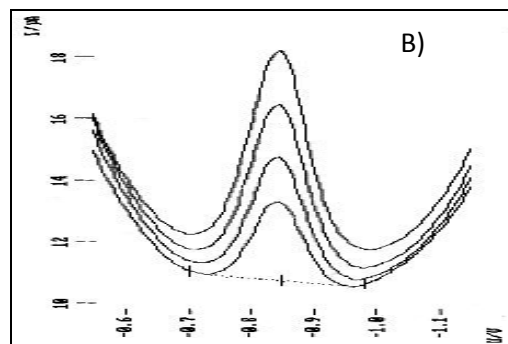
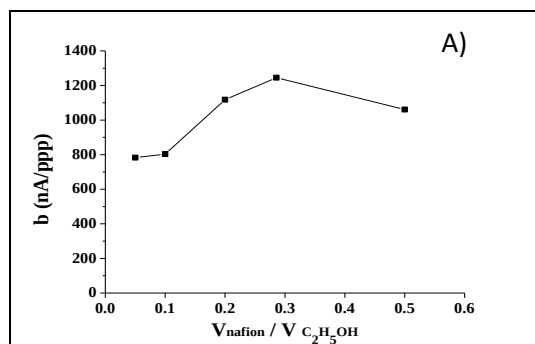
3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Nafion biến tính

Điện cực sau khi biến tính bằng các dung dịch Nafion khác nhau tiến hành phân tích thu được ở bảng 1, hình 2.

Bảng1. Ảnh hưởng của tỷ lệ thể tích Nafion và rượu etylic đến I_p và E_p của Cd

Thông số	$V_{\text{nafion}}:V_{\text{rượu}}$				
	1,0 : 2,0	1,0 : 3,5	1,0 : 5,0	1,0 : 10,0	1,0 : 20
$[Cd^{II}]$ (ppb)	5,0	5,0	5,0	3,5	4,0
$E_{p,TB}$ (mV) (n = 3)	-841	-844	-850	-832	-832
$I_{p,TB}$ (nA) (n = 3)	5647	6333	6100	2793	3320
(RSD, %)	(2,3)	(2,4)	(2,6)	(1,0)	(1,4)
b (nA/ppb) (n = 3) ^(*)	1061	1245	1118	803	783

(*) b: hệ số góc của phương trình hồi quy tuyến tính.



Hình 2. A). Ảnh hưởng của tỷ lệ $V_{\text{nafion}}:V_{\text{rượu}}$ đến hệ số góc (b); B). Các đường von-ampe hòa tan của Cd ở tỷ lệ $V_{\text{nafion}}:V_{\text{rượu}} = 1,0 : 5,0$; mỗi lần thêm 1,0 ppb Cd^{II}

Kết quả ở bảng 1 và hình 1 cho thấy: Khi thay đổi tỷ lệ $V_{\text{nafion}}:V_{\text{rượu}}$ (nồng độ của Nafion biến tính) thì thể tích hòa tan của Cd hầu như không thay đổi. Khi tăng nồng độ của Nafion trên bề mặt glassic cacbon (GC) làm cho bề dày màng Nafion tăng, màng bismut khó tạo ra trên bề mặt GC nên I_p cũng giảm. Chọn khoảng tỷ lệ thích hợp từ 1,0: 3,5 đến 1,0 : 5,0 cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion Fe^{III}

Tiến hành khảo sát khả năng tách loại Fe^{III} bằng kỹ thuật chiết pha rắn (SPE) và xác định Cd bằng phương pháp AdSV; Kết quả thu được thu được ở bảng 2 cho thấy, chọn pH: 2,4 ÷ 2,7.

Bảng 2. Khối lượng của Fe bị giữ lại trên cột SPE ở các pH khác nhau

pH	Khối lượng của Fe bị giữ lại trên cột SPE (mg)							Hấp dung của nhựa Chelex-100 (mg/g)
	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	V_7	
1,7	2,8	3,0	3,4	3,6	3,9	4,1	4,1	4,1
2,0	5,8	7,9	9,1	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3
2,4	5,4	9,2	12,3	15,3	18,1	20,7	20,7	20,7
2,7	5,2	9,0	12,0	15,0	17,1	19,6	19,6	19,6
3,0	↓							-

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của các loại dung dịch hỗn hợp axit

Các thí nghiệm được tiến hành: cân chính xác một khối lượng mẫu xác định (a gam), chuyển mẫu vào bom Teflon. Sau đó, thêm vào 5,0 mL bốn loại axit và hỗn hợp axit khác nhau với tỷ lệ của các axit đậm đặc là: HNO_3 , hỗn hợp HNO_3 và HCl (1:3),

hỗn hợp HNO_3 , HCl và HF (1:3:0,25), hỗn hợp HNO_3 và HF (1:0,25). Sau khi thêm các dung dịch hỗn hợp axit, đậy chặt nắp và cho vào tủ sấy ở $110^\circ C$ trong 24 giờ. Sau 24 giờ, bình Teflon được lấy ra và để nguội đến nhiệt độ phòng. Tiến hành pha loãng, lọc và rửa cặn bằng nước cất 2 lần rồi định mức đến thể tích xác định, $V_o = 100$ mL

(ddpt). Lấy ra một thể tích xác định ddpt ($V_1 = 0,5 \text{ mL}$) cho vào bình điện, thêm các dung dịch sao cho nồng độ cuối cùng của đệm axetat là $0,5 \text{ M}$, ion Hg^{II} là 10 ppm và nước cất 2 lần vừa đủ 10 mL . Tiến hành xác định nồng độ của Cd^{II} bằng phương

pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV) dùng điện cực màng thủy ngân *in situ* (MFE) và phương pháp thêm chuẩn. Mẫu trắng được tiến hành như trên. Kết quả thu được ở bảng 3.

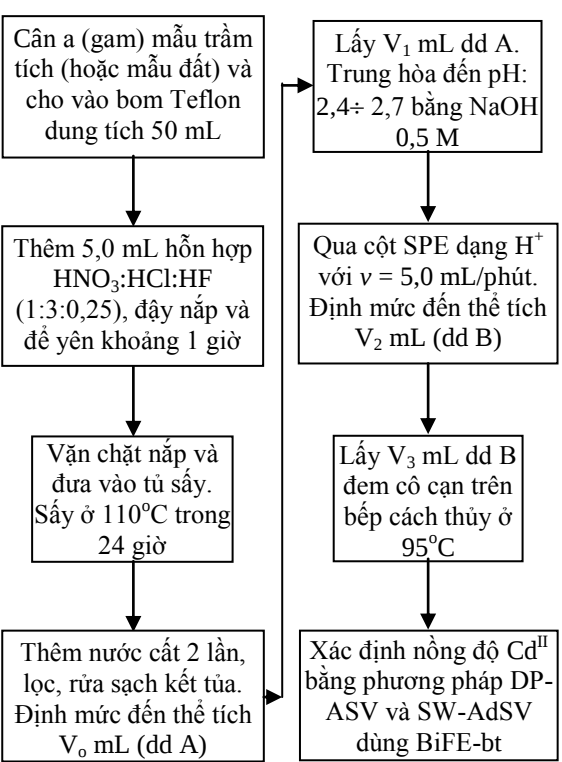
Bảng 3. Ảnh hưởng của các loại axit đến việc phân hủy mẫu trầm tích

Các loại axit	Khối lượng mẫu	Hệ số độ ẩm	Thông số	
			$[\text{Cd}^{\text{II}}] \text{ (}\mu\text{g/Kg) } ^{(a)}$	$b \text{ (nA/ppb) (n = 3)}$
HNO_3 (DDA1)	0,4995	0,054	48,1	$0,168 \pm 0,002$
$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (DDA2)	0,5128	0,054	42,9	$0,122 \pm 0,002$
$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ (DDA3)	0,5082	0,054	142	$0,182 \pm 0,003$
$\text{HNO}_3 + \text{HF}$ (DDA4)	0,5050	0,054	95,0	$0,139 \pm 0,006$

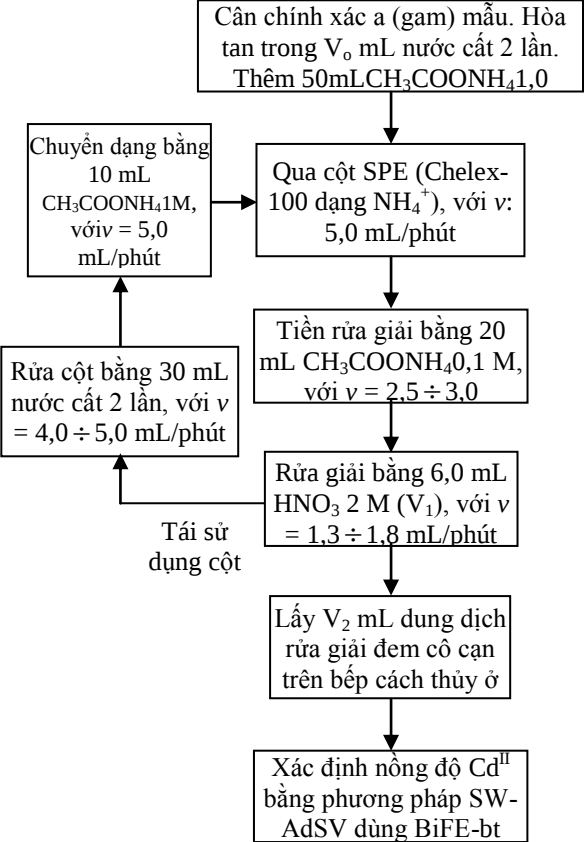
^(a): Kết quả trong bảng đã trừ mẫu trắng.

Chọn hỗn hợp axit với tỷ lệ: $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{HF} = 1 : 3 : 0,25$ để phân hủy mẫu trầm tích sông.

3.4. Xây dựng quy trình phân tích hàm lượng Cd



Hình 3. Quy trình tách Fe^{III} trong mẫu trầm tích (đất) bằng kỹ thuật SPE và xác định Cd^{II} bằng phương pháp DP-ASV và SW-AdSV



Hình 4. Quy trình tách và làm giàu Cd trong mẫu hóa chất tinh khiết bằng kỹ thuật SPE và xác định bằng phương pháp SW-AdSV dùng điện cực BiFE-bt

3.5. Áp dụng thực tế

Xác định độ đúng của quy trình phân tích Cd trong trầm tích

Để xác định độ đúng của quy trình xác định hàm lượng Cd trong các mẫu trầm tích

sông, chúng tôi tiến hành trên mẫu chuẩn trầm tích sông là mẫu vật liệu so sánh được cấp chứng chỉ (GBW 07301a) do Viện Nghiên cứu Thăm dò Địa vật lý và Địa hóa Trung bằng hai phương pháp:

Bảng 4. Kết quả xác định độ đúng của phương pháp ASV đối với mẫu chuẩn

Thí nghiệm	[Cd ^{II}] trong bình điện phân (µg/L)				Hàm lượng Cd trong mẫu (µg/g)	Rev (%)
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	$C_{TB} \pm S$ (n = 3)		
TN1	0,406	0,410	0,361	$0,392 \pm 0,027$	0,133	118,6
TN2	0,427	0,310	0,355	$0,364 \pm 0,059$	0,121	109,8
TN3	0,358	0,318	0,269	$0,315 \pm 0,045$	0,099	90,08

Bảng 5. Kết quả xác định độ đúng của phương pháp AdSV đối với mẫu chuẩn

Thí nghiệm	[Cd ^{II}] trong bình điện phân (µg/L)				Hàm lượng Cd trong mẫu (µg/g)	Rev (%)
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	$C_{TB} \pm S$ (n = 3)		
TN4	0,520	0,493	0,420	$0,478 \pm 0,052$	0,098	89,09
TN5	0,309	0,276	0,249	$0,278 \pm 0,030$	0,102	92,75

Kết quả phân tích hàm lượng Cd trong mẫu chuẩn bằng hai phương pháp ASV và AdSV không có sự khác nhau có nghĩa về mặt thống kê ở xác suất 95%. Theo [4], đã chấp nhận phương pháp DP-ASV là phương pháp chuẩn dùng để xác định một số kim loại như Zn, Cd, P và Cu, và do đó có thể chấp nhận kết quả của phương pháp AdSV.

Từ kết quả phân tích hàm lượng của Cd, tính toán giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD_{PTN}) là 14,13%. Dựa vào công thức tính độ lệch chuẩn tương đối theo hàm Horwitz W (RSD_H), tính toán được giá trị RSD_H ở nồng độ 0,2 (µg/g) là 20,39%. Do vậy, độ lặp lại là rất tốt.

Chấp nhận giá trị hàm lượng của Cd trong mẫu chuẩn GBW 07301a là: $\mu = C \pm S_i = 0,11 \pm 0,03$, với n = 6. Tiến hành so

sánh giá trị trung bình xác định được với giá trị thực ta có:

$$t_{TN} = \frac{|C_{TB} - \mu|}{S} \times \sqrt{n} = 0,143 < t_{\text{Bảng}} \\ (P = 0,95, f = 4) = 2,78$$

Do đó, hàm lượng Cd trong mẫu chuẩn GBW 07301a: $C_{TB} = 0,111$ (µg/g) và $S = 0,01563$ (n = 5) là chấp nhận. Hoặc từ kết quả cũng có thể tính toán so sánh với hàm Horwitz W. Cụ thể là:

Sai số tương đối của thí nghiệm, $RE_{TN} = \pm 0,91\%$, trong khi đó sai số tương đối cho phép của phòng thí nghiệm tính theo Horwitz W., $RE_{PTN} = \pm 13,8\%$.

Mẫu trầm tích sông

Tiến hành phân tích mẫu thực tế trầm tích sông Hương thu được kết quả ở bảng 6

Bảng 6. Kết quả xác định hàm lượng Cd trong mẫu trầm tích sông Hương

Vị trí / Đợt lấy mẫu	Mẫu	Hàm lượng Cd, $C_{TB} \pm S^{(a)}$ (n = 3) (µg/g)		$d^{(b)}$
		DP-ASV (MFE) ^(c)	SW-AdSV (BiFE-bi) ^(d)	
Ngã ba Tuần / Đợt 01	TT11	$0,453 \pm 0,103$	$1,494 \pm 0,047$	-1,041
	TT12	$9,383 \pm 0,029$	$8,116 \pm 0,039$	1,267
	TT13	$1,581 \pm 0,052$	$2,153 \pm 0,032$	-0,572
Giã Viên / Đợt 2	TT21	$10,56 \pm 0,023$	$12,75 \pm 0,020$	-2,185
	TT22	$4,393 \pm 0,035$	$2,845 \pm 0,094$	1,548
	TT23	$9,073 \pm 0,058$	$8,342 \pm 0,030$	0,731

Bao Vinh / Đợt 3	TT31	2,216 ± 0,090	1,296 ± 0,034	0,920
	TT32	1,901 ± 0,046	1,667 ± 0,092	0,234
	TT33	4,906 ± 0,087	7,933 ± 0,048	-3,027

(^a) S: độ lệch chuẩn; (^b) d: hiệu số giữa các kết quả của 2 phương pháp ASV và AdSV..

Hàm lượng Cd trong các mẫu trầm tích sông Hương đều cao hơn so với mức quy định tạm thời – là mức có thể tác động bất lợi, nhưng không quan sát được theo tiêu chuẩn Canada (CEQG, 2002) quy định đối với trầm tích nước ngọt để bảo vệ môi trường thủy sinh ($[Cd^{II}] = 0,6\mu\text{g/g}$) [3].

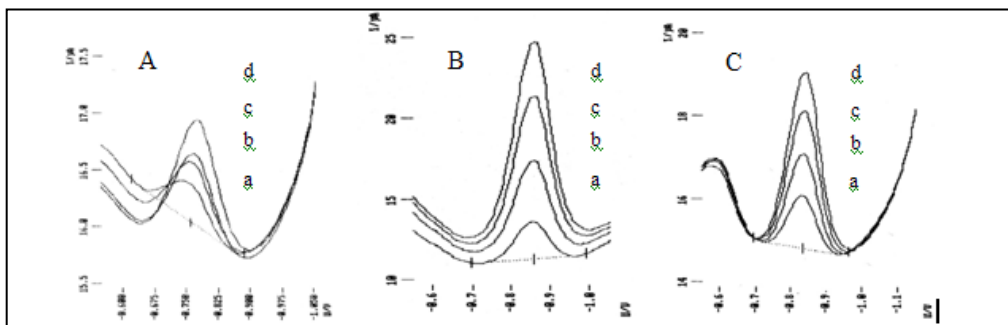
Hóa chất tinh khiết

Mẫu hóa chất tinh khiết được lựa chọn là các mẫu của hãng Merck (Đức). Quá trình chuẩn bị mẫu và dung dịch phân tích được thực hiện theo quy trình ở hình 3. Kết quả xác định hàm lượng trong một số hóa chất tinh khiết được trình bày ở bảng 7.

Bảng 7. Kết quả hàm lượng Cd trong một số hóa chất tinh khiết của hãng Merck

Hàm lượng Cd, $C_{TB} \pm S^{(a)}$ (n = 2) ($\mu\text{g/Kg}$)		
Na_2SO_4	NaAx	NaCl
$0,25 \pm 0,01$	$7,10 \pm 0,06$	$7,47 \pm 0,09$

(a) S: độ lệch chuẩn. (^b): Các thuốc thử hóa học (2005 – 2007) (Merck, Đức). Mẫu trắng: 0,024 $\mu\text{g}/20\text{ mL}$ dung dịch rửa giải.



Hình 5. Các đường von-ampe hòa tan của Cd (SW-AdSV). a mẫu; b, c và d là các lần thêm chuẩn. A: Na_2SO_4 (mỗi lần thêm chuẩn 0,5 ppb); B: NaAx (mỗi lần thêm chuẩn 3,0 ppb) và C: NaCl (mỗi lần thêm chuẩn 1,0 ppb).

Từ kết quả ở bảng 7 và hình 5, chúng tôi có nhận xét sau:

Hàm lượng của Cd trong hai loại hóa chất Natriaxetat (NaAx) và Natriclorua (NaCl) có giá trị gần tương đương và cao hơn nhiều so với Natrisunfat (Na_2SO_4), gấp khoảng 30 lần. Các đường von-ampe hòa tan của NaAx và NaCl cũng rõ ràng và cân đối hơn so với Na_2SO_4 .

Tuy mới chỉ xác định hàm lượng của Cd trong một vài hóa chất tinh khiết, nhưng kết quả nghiên cứu đã mở ra một hướng mới để xác định Cd trong các loại hóa chất

tinh khiết và siêu tinh khiết mà các nhà phân tích chưa quan tâm nhiều.

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả thu được trong đề tài nghiên cứu này đưa đến một số kết luận sau: Để hoàn thiện phương pháp SW-AdSV dùng điện cực BiFE-bt, tôi khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Nafion dùng để biến tính điện cực glassy carbon, và đã chứng minh được $V_{\text{nafion}} : V_{\text{rượu}} = 1,0 : 3,5$ cho dòng đỉnh hòa tan và hệ số góc cao. Tôi cũng đã chứng minh được hấp dung của nhựa chelex -100 đối với Fe^{III} lớn nhất

trong khoảng pH từ 2,4 đến 2,7; Hỗn hợp axit với tỷ lệ: HNO_3 : HCl : HF = 1:3:0,25 phân hủy mẫu trầm tích sông là hiệu quả nhất; Đã xây dựng được quy trình tách Cd^{II} bằng kỹ thuật chiết pha rắn kết hợp với phương pháp phân tích von-ampe hòa tan anot xung vi phân dùng điện cực màng thủy ngân *in situ* và von-ampe hòa tan hấp phụ sóng vuông dùng điện cực màng bismut *in situ* được biến tính bằng Nafion. Độ đúng của quy trình phân tích được đánh giá qua

việc phân tích mẫu so sánh đã được cấp chứng chỉ (CRM), là mẫu vật liệu so sánh được cấp chứng chỉ (GBW 07301a) do Viện Nghiên cứu Thăm dò Địa vật lý và Địa hóa Trung Quốc chế tạo và mẫu thật được thêm chuẩn một lượng xác định chất cần phân tích. Đã áp dụng thành công quy trình để xác định hàm lượng Cd trong một số mẫu trầm tích sông Hương và một số hóa chất tinh khiết của hãng Merck, Đức.

CADIMI DEFINITION IN ENVIRONMENTAL SOLID SAMPLE BY VONAMPE SOLUBLE METHOD

Nguyen Thi Loi

Thu Dau Mot University

ABSTRACT

Cadmium is a heavy metal in spite of presence in trace, ultrace but highly toxic. According to analysis of previous results, cadmium concentration is low and accompanied by other metals, especially iron with high concentration therefore difficult to determine. In order to develop the methods to determine cadmium, this article is to construct a process of separation of cadmium by solid phase extraction technique (SPE) combined with anode stripping voltammetry method (ASV) using bitmus membrane electrode insitu and modified by nafion. The accuracy of the process was assessed by analyzing certifiical reference material (CRM). The process has been successfully applied to determine cadmium in some sediment samples in Song Huong river and some pure chemicals of Merck Germany (ex: NaCl , Na_2SO_4 , NaAx ...)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Huy Bá (2006), *Độc học môi trường cơ bản*, NXB Đại học Quốc gia TP.HCM.
- [2] Đặng Kim Chi (1999), *Hóa học môi trường*, Tập 1, NXB Khoa học và Kỹ thuật.
- [3] Canadian Council of Ministry of the Environment (2002), *Canadian environmental quality guidelines*, Canada.
- [4] Clesce L. S., Greenberg A. E., Eaton A. D. (1995), *Standard methods for the examination of water and wastewater, 3130 - Metals by Anodic Stripping Voltammetry*, 20th Ed., APHA, USA.
- [5] Fogg A. G. (1994), *Adsorptive stripping voltammetry or cathodic stripping voltammetry methods of accumulation and determination in stripping voltammetry*, Analytical Proceeding Including Analytical Communication 31, pp. 313-317.
- [6] Paneli M. G., Voulgaropoulos A. (1993), *Applications of adsorptive stripping voltammetry in the determination of trace and ultratrace metals*, Electroanalysis, 5, pp. 355-373.
- [7] Wang J. (1985), *Stripping Analysis – Principles, Instrumentation and Application*, VCH Publishers Inc. USA.
- [8] Wang J. (2006), *Analytical Electrochemistry*, 3rd Edition, John Wiley & Sons Inc., USA.