

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT CHÌ BẰNG KỸ THUẬT VON – AMPE HÒA TAN ANOT XUNG VI PHÂN MÀNG BISMUT *IN SITU*

Nguyễn Mậu Thành^{1,3*}, Nguyễn Đình Luyện², Mai Xuân Tịnh³,

Nguyễn Anh Thư⁴, Nguyễn Văn Hợp³

¹Trường Đại học Quảng Bình

²Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

³Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

⁴Trung tâm kiểm soát bệnh tật tỉnh Thừa Thiên Huế

*Email: thanhhk18@gmail.com

Ngày nhận bài: 20/9/2018; ngày hoàn thành phản biện: 27/9/2018; ngày duyệt đăng: 10/12/2018

TÓM TẮT

Điện cực màng bismut *in situ* trên nền đĩa rắn than thủy tinh được dùng với kỹ thuật von-ampe hòa tan anot xung vi phân để xác định vết chì (Pb) trong nền đệm axetat (pH = 6). Các yếu tố ảnh hưởng đến dòng đỉnh hòa tan (I_p) của Pb như: nồng độ Bi^{III} , pH, thế và thời gian điện phân làm giàu, tốc độ quay điện cực, các chất cản trở... cũng đã được khảo sát. Ở thế điện phân làm giàu -1200 mV, thời gian điện phân làm giàu 120s và các thông số khác đã đạt được độ nhạy cao ($0,22 \pm 0,01 \mu A/ppb$), độ lặp lại tốt của I_p : RSD = 1,6% (n = 8), giới hạn phát hiện thấp (2,78 ppb); giữa I_p và nồng độ kim loại có tương quan tuyến tính tốt trong khoảng 2,5 – 25 ppb với $R \geq 0,995$.

Từ khoá: Điện cực màng bismut, chì, kỹ thuật von-ampe hòa tan anot xung vi phân.

1. MỞ ĐẦU

Kỹ thuật von-ampe hòa tan anot xung vi phân đã được thừa nhận là một trong những kỹ thuật đạt được độ nhạy khá cao khi phân tích các kim loại nặng, trong đó có chì (Pb) - một trong những kim loại thường có mặt ở mức vết và siêu vết trong các đối tượng sinh hóa và môi trường [1]. Chì là một trong những chất nguy hiểm vì nó có độc tính hóa học rất mạnh ngay cả ở nồng độ thấp. Chì có độc tính cao đối với con người và động vật như hệ thần kinh, miễn dịch, sinh sản và dạ dày. Các sản phẩm có chứa chì như xăng, sơn, mực in, ống nước chì, gốm sứ chì và pin sạc đóng góp nhiều vào sự

nhễm độc chì. Chúng có thể theo con đường thực phẩm và nước uống xâm nhập vào cơ thể con người. 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 màng 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) đã và đang được nghiên cứu [6, 7]. Ở nước ta, đã có những nghiên cứu phát triển điện cực BiFE để xác định các kim loại nặng và một số hợp chất hữu cơ bằng kỹ thuật von-ampe hòa tan [1]. Các công bố cho thấy điện cực này đạt được giới hạn phát hiện (LOD) tương đương điện cực thủy ngân nhưng có ưu điểm không gây độc hại đối với môi trường và dễ tạo ra theo kiểu *in situ* và *ex situ*, do đó có thể dùng điện cực BiFE thay thế điện cực thủy ngân để xác định lượng vết kim loại trong các đối tượng môi trường [1, 2].

Bài báo này đề cập đến các kết quả nghiên cứu xác định hàm lượng vết Pb bằng kỹ thuật von-ampe hòa tan anot xung vi phân kết hợp sử dụng điện cực BiFE trong nền đệm axetat (pH=6).

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}, Pb^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Triton X-100,... Nước cất hai lần (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

(Khoa Hóa – Trường ĐHKH Huế); Hệ gồm 3 điện cực: Điện cực đĩa rắn than thủy tinh, đường kính $2,8 \pm 0,1$ mm, điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl 3M và điện phụ trợ dây Pt. Máy đo pH của hãng Mettler Toledo.

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

Điện cực đĩa rắn than thủy tinh được mài bóng với bột nhôm oxit chuyên dụng có kích thước hạt 0,2 μ m, sau đó rửa sạch bằng etanol và nước rồi để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

Điện cực BiFE *in situ* được tạo ra ngay trong dung dịch nghiên cứu (chứa Bi^{III}, Pb^{II} và đệm axetat pH= 6). Trong giai đoạn điện phân dung dịch ở thế và ở thời gian

xác định, Bi^{III} bị khử tạo thành Bi kim loại bám trên đĩa răn than thủy tinh và đồng thời Pb^{II} cũng bị khử thành Pb bám lên bề mặt điện cực WE.

2.3. Tiến trình ghi đường von-ampe hòa tan

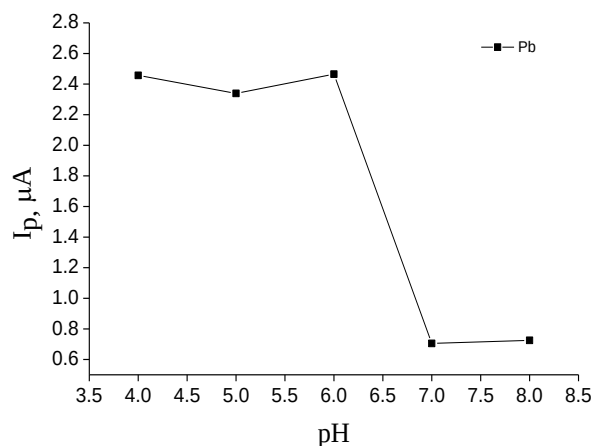
Cho dung dịch nghiên cứu (chứa Bi^{III} , Pb^{II} và đệm axetat với $\text{pH}=6$) vào bình điện phân chứa ba điện cực (điện cực đĩa răn than thủy tinh, điện cực so sánh và điện phụ trợ). Tiến hành điện phân dung dịch nghiên cứu ở thế điện phân -1200 mV (E_{dp}), trong khoảng thời gian điện phân 120 s (t_{dp}). Trong giai đoạn điện phân, điện cực quay với tốc độ không đổi (ω) và lúc này, Bi kim loại bám trên bề mặt điện cực tạo ra điện cực màng BiFE *in situ* và đồng thời Pb được làm giàu trên bề mặt điện cực. Kết thúc giai đoạn làm giàu, ngừng quay điện cực $10 - 15 \text{ s}$ (t_{rest}) và tiến hành quét thế biến thiên tuyến tính theo thời gian với tốc độ không đổi theo chiều anot (từ -1200 đến $+200 \text{ mV}$) 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 theo kiểu hai giai đoạn như sau: áp lên điện cực thế -1200 mV (E_{clean1}) trong thời gian 30 s (t_{clean1}), lúc này các kim loại (Pb, Bi và các kim loại tạp chất khác nếu có...) bị khử và bám lên bề mặt điện cực. Sau đó đưa thế điện cực đến thế $+200 \text{ mV}$ (E_{clean2}) trong thời gian 30 s (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 Pb^{II} từ các đường von-ampe hòa tan thu được. Đường von-ampe hòa tan của mẫu trắng là mẫu được chuẩn bị từ nước cất, có thành phần tương tự như dung dịch nghiên cứu, nhưng không chứa Pb^{II} được ghi tương tự như trên. Tiến hành định lượng Pb bằng phương pháp thêm chuẩn (3 – 4 lần thêm). Toàn bộ quá trình ghi đường von-ampe hòa tan và xác định E_p , I_p đều được thực hiện trên máy phân tích điện hóa CPA-HH5 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 NaOH 1 M . Kết quả cho thấy, pH từ 4 - 6 thì I_p của Pb tăng dần, đến pH từ 5 – 6 thì I_p có tăng nhưng không đáng kể. Ở những pH > 7, I_p của Pb giảm mạnh (hình 1). Nên khoảng pH thích hợp là $5 \div 6$.

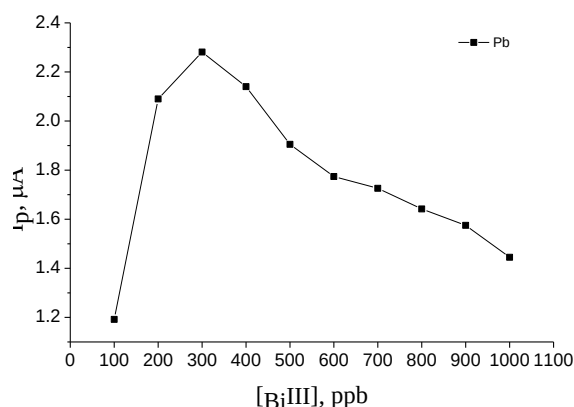


Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến I_p của Pb

Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): Nồng độ $[Bi^{III}] = 300$ ppb; $[Pb] = 10$ ppb; thế điện phân $E_{dp} = -1200$ 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 $U_{step} = 10$ mV; $f = 50$ Hz; tốc độ quét thế $v = 25$ mV/s; khoảng quét thế $E_{range} = -1200 \div +200$ mV; làm sạch điện cực ở $E_{clean1} = -1200$ mV; $t_{clean1} = 30$ s và $E_{clean2} = +200$ mV; $t_{clean2} = 30$ s ; thời gian làm sạch $t_{clean} = 30$ s.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ Bi^{III} đến điện cực BiFE in situ

Tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Bi^{III} trong khoảng $100 \div 1000$ ppb, ở mỗi nồng độ Bi^{III} ghi lặp lại 4 đường von-ampe hòa tan ($n=4$), thu được các kết quả ở hình 2. Ta thấy, khi $[Bi^{III}]$ tăng trong khoảng $100 \div 300$ ppb, I_p của Pb đều tăng. Ở những $[Bi^{III}] = 300 \div 1000$ ppb, thì I_p của Pb thì giảm. Nên $[Bi^{III}]$ được chọn là 300 ppb.



Hình 2. Ảnh hưởng của $[Bi^{III}]$ đến I_p của Pb.

(*) ĐKTN: $[Pb^{II}] = 10$ ppb; pH = 6; Các ĐKTN khác như ở hình 1.

3.3. Ảnh hưởng của thời gian điện phân

Thời gian làm giàu có ảnh hưởng rất lớn đến tín hiệu hòa tan của chất phân tích. Nếu thời gian điện phân (t_{dp}) ngắn, thì chất cần phân tích chưa được tập trung hết

lên bề mặt điện cực, làm giảm độ chính xác của phép đo, còn nếu tăng thời gian điện phân một cách không cần thiết thì sẽ làm giảm độ lặp của phương pháp. Khi tăng thời gian làm giàu thì tín hiệu hòa tan tăng, ở thời gian làm giàu lớn, bề mặt điện cực bị bão hòa chất phân tích thì tín hiệu hòa tan tăng không đáng kể. Chính vì thế việc khảo sát thời gian làm giàu nhằm mục đích chọn ra thời gian thích hợp mà tại đó đáp ứng được yêu cầu là tín hiệu hòa tan cao. Tiến hành khảo sát t_{dp} trong khoảng $30 \div 180$ s với dung dịch chứa 10 ppb Pb^{II} và xây dựng phương trình hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa I_p và t_{dp} thu được phương trình: $I_p, Pb = (-0,27 \pm 0,20) + (0,029 \pm 0,001)t_{dp}$ với $r = 0,993$, $p < 0,0007$.

Kết quả cho thấy khi tăng $t_{dp} = 30 \div 180$ s thì I_p của Pb tăng do thời gian điện phân càng lâu thì cùng với sự hình thành điện cực lượng chất được tích lũy làm giàu trên bề mặt điện cực càng lớn, đồng thời có sự tương quan tuyến tính tốt giữa I_p và t_{dp} với $r_{Pb} = 0,993$. Tuy nhiên, khi t_{dp} tăng, sẽ làm tăng thời gian phân tích và đồng thời, có thể tích lũy thêm các kim loại cản trở khác. Do vậy thời gian phân tích 120 s được chọn cho các khảo sát tiếp theo.

3.4. 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 (Mass - Transfer) 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: Ở ω lớn hơn 2000 rpm, I_p của Pb có xu thế giảm dần và độ lặp lại của I_p kém hơn: Trong khoảng $\omega = 1600 - 2000$ rpm, RSD đối với Pb tương ứng là $0,3 \div 1,7\%$ ($n = 4$). Khi tăng ω sẽ tăng sự chuyển khối, nhưng khi kết thúc giai đoạn điện phân và chuyển sang giai đoạn hấp phụ làm giàu, nếu ω lớn sẽ làm cho dung dịch (lớp màng) sát bề mặt WE vẫn chuyển động theo quán tính và do vậy, có thể làm giảm hiệu quả giai đoạn hấp phụ, dẫn đến làm giảm I_p . Do vậy, có thể chọn giá trị $\omega = 2000$ rpm là thích hợp.

3.5. Ảnh hưởng của biên độ xung vi phân

Trong kỹ thuật Von-Ampe hòa tan, biên độ xung ảnh hưởng đến giá trị tín hiệu I_p . Biên độ xung tăng thì tín hiệu I_p tăng, nhưng bán chiều rộng của pic cũng tăng và do đó làm giảm độ phân giải pic, cho nên trong thực tế phân tích người ta thường chọn giá trị ΔE từ 10 đến 100 mV. Tiến hành xây dựng phương trình hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa I_p và ΔE thu được phương trình: $I_p, Pb = (0,647 \pm 0,212) + (0,027 \pm 0,004) \Delta E$, với $r = 0,935$; $p < 0,0005$.

Kết quả cho thấy khi tăng $\Delta E = 10 \div 80$ mV thì I_p của Me đều tăng, bề rộng của chân pic tăng, đồng thời có sự tương quan tuyến tính tốt giữa I_p và ΔE : $r = 0,935$. Tại $\Delta E = 50$ mV, pic nhọn và cân đối. Vì vậy, chọn giá trị biên độ xung là 50 mV cho những khảo sát tiếp theo.

3.6. Ảnh hưởng của tốc độ quét

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tốc độ quét thế bằng cách ghi đo dòng Von-Ampe hòa tan của dung dịch chứa: $[Pb^{II}] = 10$ ppb với các ĐKTN: $[Axetat] = 0,1$ M (pH=6); $E_{dep} = -1200$ mV; $v = 25$ mV/s; $t_{dep} = 120$ s; khoảng quét thế (-1200 mV ÷ + 200 mV); biên độ xung 50 mV, thay đổi tốc độ quét thế từ 15 mV/s đến 30 mV/s. Kết quả cho thấy tốc độ quét thế $v = 15 \div 25$ mV/s, thì I_p của Pb tăng nhưng $v = 25 \div 30$ mV/s, I_p của Pb giảm. Mặt khác, khi quét thế với tốc độ nhanh thì đường nền bị nâng lên và không cân đối. Do đó, để thuận tiện cho quá trình đo, chọn tốc độ quét là 25 mV/s cho các khảo sát tiếp theo

3.7. Ảnh hưởng của thời gian làm sạch

Sau khi kết thúc giai đoạn hòa tan, thì tiến hành làm sạch trong thời gian t_{clean} cố định. Tiến hành khảo sát thời gian làm sạch $t_{clean} = 30 \div 120$ s. Chúng tôi tiến hành ghi đường von-ampe hòa tan của Pb. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của t_{clean} cho thấy, khi $t_{clean} = 30 \div 120$ s thì I_p của Pb tăng. Do đó, để thuận tiện cho quá trình phân tích, chọn t_{clean} là 30 s cho các khảo sát tiếp theo.

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

Tiến hành khảo sát chế độ làm sạch điện cực ở các trường hợp: Không làm sạch bề mặt điện cực, làm sạch điện cực 1 giai đoạn (kết thúc phép ghi đường von-ampe hòa tan, đưa thế lên điện cực làm việc đến +200 mV trong 30 s để hòa tan Bi và các kim loại khác trên bề mặt điện cực) và làm sạch điện cực 2 giai đoạn (như đã đề cập ở mục 2.3), kết quả được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của chế độ làm sạch điện cực đến I_p của kim loại ($n = 7$) ^(*)

Chế độ làm sạch bề mặt	Pb	
	$I_p, \mu A$	RSD, %
Không làm sạch bề mặt	1,768	11,7
Làm sạch điện cực 1 giai đoạn	2,230	3,5
Làm sạch điện cực 2 giai đoạn	2,269	1,1

^(*) I_p trong bảng là giá trị I_p trung bình thu được của 7 phép đo lặp lại ($n = 7$). ĐKTN: $[Pb^{II}] = 10$ ppb. Các ĐKTN khác như ở hình 1.

Các kết quả thu được ở bảng 1 cho thấy: Làm sạch bề mặt điện cực theo kiểu 2 giai đoạn cho dòng đỉnh hòa tan (I_p) cao hơn và độ lặp lại của I_p tốt hơn so với kiểu làm sạch 1 giai đoạn. Do đó chọn chế độ làm sạch 2 giai đoạn cho khảo sát tiếp theo.

3.9. Ảnh hưởng của các chất cản trở

Ảnh hưởng của các chất cản trở đến tín hiệu hòa tan Pb được đánh giá qua độ sai lệch của dòng đỉnh hòa tan của Pb khi có mặt chất cản trở trong dung dịch nghiên cứu so với khi không có mặt chất cản trở. Độ sai lệch của dòng đỉnh hòa tan (RE, %) đó

được tính theo công thức: $RE (\%) = (I_p^0 - I_p) \cdot 100 / I_p^0$. Trong đó, I_p^0 là dòng đỉnh hòa tan khi chưa có mặt chất cản trở trong dung dịch; I_p là dòng đỉnh hòa tan khi có mặt chất cản trở trong dung dịch với nồng độ xác định. Mặt khác sai số tương đối của thí nghiệm cho phép ($RE_{TN}, \%$) được tính theo công thức: $RE_{TN} (\%) = \varepsilon \cdot 100 / X_{TB}$ với ε là biên giới tin cậy và X_{TB} là giá trị thực của chất phân tích. Nếu $RE < RE_{TN}$ thì kết quả thí nghiệm được chấp nhận.

Ảnh hưởng của Cu^{II} đối với Pb^{II}

Để khảo sát ảnh hưởng của Cu^{II} đối với Pb^{II} , cố định $[Pb^{II}] = 10$ ppb, thêm dần Cu^{II} với nồng độ tăng dần từ $10 \div 40$ ppb, ghi dòng Von-Ampe hòa tan trên nền đệm axetat. Kết quả thu được thể hiện ở Bảng 2.

Bảng 2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Cu^{II} đối với Pb^{II}

$[Cu^{II}], \text{ppb}$	0	10	20	30	40
$I_{p1}, (Pb), \mu A$	3,131	1,526	0,463	0,260	0,165
$I_{p2}, (Pb), \mu A$	3,079	1,567	0,460	0,236	0,201
$I_{p3}, TB (Pb), \mu A$	3,105	1,547	0,462	0,248	0,183
$RE_{TN}, \%$	0	16,8	3,9	61,6	122,7
$RE, \%$	0	50,2	85,1	92	94,1

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy, sự có mặt của Cu^{II} trong dung dịch đã làm giảm mạnh I_p của Pb^{II} ngay cả khi nồng độ của chúng tương đương nhau. Khi lượng $Cu^{II}/Pb^{II} > 3$, độ sai lệch của dòng đỉnh hòa tan $> 90 \%$.

Ảnh hưởng của Zn^{II} đối với Pb^{II}

Tiến hành ghi tín hiệu hòa tan I_p của dung dịch chứa $[Pb^{II}] = 10$ ppb và $[Zn^{II}]$ tăng dần từ $10 \div 80$ ppb. Kết quả thu được thể hiện ở Bảng 3.

Bảng 3. Kết quả khảo sát Ảnh hưởng của Zn^{II} đối với Pb^{II}

$[Zn^{II}], \text{ppb}$	0	10	20	30	40	50	60	80
$I_{p1}, (Pb), \mu A$	1,525	1,915	2,038	2,024	2,026	1,988	1,985	1,977
$I_{p2}, (Pb), \mu A$	1,633	1,963	2,085	2,070	2,032	2,001	2,002	2,027
$I_p, TB(Pb), \mu A$	1,579	1,939	2,062	2,047	2,029	1,995	1,994	2,002
$RE_{TN}, \%$	0	15,7	14,4	14,5	1,8	4,1	5,4	15,7
$RE, \%$	0	22,8	30,6	29,6	28,5	26,3	26,3	26,8

Từ bảng 3 ta thấy, khi $[Zn^{II}]/[Pb^{II}] = 1$, thì Zn gây ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan I_p của Pb, độ sai lệch $RE (\%)$ lớn, lúc này Zn ảnh hưởng đến I_p của Pb.

Ảnh hưởng của Co^{II} đối với Pb^{II}

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của Co^{II} đến I_p của Pb^{II} với nồng độ Co^{II} trong khoảng $5 \div 60$ ppb, dung dịch chứa 10 ppb Pb^{II} thu được các kết quả ở Bảng 4.

Bảng 4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Co^{II} đối với Pb^{II}

$[\text{Co}^{\text{II}}]$, ppb	0	5	15	30	45	60
I_{p1} , (Pb), μA	1,998	2,082	1,634	1,027	0,853	0,750
I_{p2} , (Pb), μA	2,083	2,130	1,810	1,111	0,881	0,871
I_{p} , TB(Pb), μA	2,041	2,106	1,722	1,069	0,867	0,811
RE_{TN} , %	0	14,5	64,7	49,6	20,7	95,2
RE , %	0,	3,2	15,6	47,6	57,5	60,3

Từ kết quả Bảng 4 cho thấy, khi $[\text{Co}^{\text{II}}] > 15$ ppb, I_{p} của Pb mới bắt đầu bị ảnh hưởng. Vậy, khi có mặt Co^{II} trong dung dịch thì Co gây ảnh hưởng mạnh đến tín hiệu hòa tan I_{p} của Pb.

Ảnh hưởng của Ni^{II} đối với Pb^{II}

Tiến hành ghi đường von-ampe hòa tan anot của Pb^{II} với nồng độ Ni trong khoảng $5 \div 60$ ppb. Các kết quả thu được thể hiện ở Bảng 5.

Bảng 5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Ni^{II} đối với Pb^{II}

$[\text{Ni}^{\text{II}}]$, ppb	0	5	15	30	45	60
I_{p1} , (Pb), μA	2,258	2,338	2,318	2,195	1,743	1,395
I_{p2} , (Pb), μA	2,213	2,316	2,317	2,188	1,725	1,393
I_{p} , TB(Pb), μA	2,236	2,327	2,318	2,192	1,734	1,394
RE_{TN} , %	0	6,2	0,4	2,0	6,7	0,6
RE , %	0	4,1	3,7	2,0	22,4	37,6

Kết quả ở Bảng 5 cho thấy, khi $[\text{Ni}^{\text{II}}] > 15$ ppb ảnh hưởng mạnh đến tín hiệu hòa tan của Pb ($\text{RE} = 3,7\% > \text{RE}_{\text{TN}} = 0,4\%$).

Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt

Triton X-100 (polyetylen glycol mono [p - (1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenyl] ether) là chất hoạt động bề mặt tổng hợp không ion điển hình, nó thường được dùng khi khảo sát ảnh hưởng của các chất hoạt động bề mặt đến phương pháp von-ampe hòa tan.

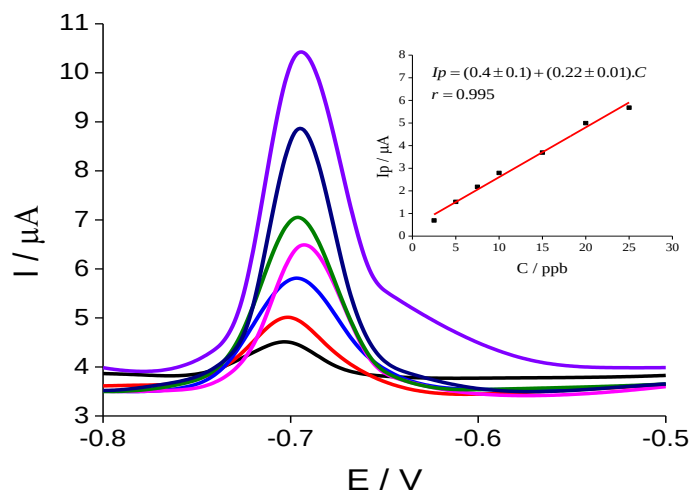
Chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của Triton X-100 trong khoảng nồng độ $10 \div 150$ ppb với dung dịch chứa 10 ppb Pb^{II} . Các kết quả thu được thể hiện ở Bảng 6.

Bảng 6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Triton X-100 đối với Pb^{II}

Triton X-100, ppb	0	10	20	30	50	70	100	150
I_{p1} , (Pb), μA	2,147	2,220	2,289	2,401	2,442	2,516	2,593	2,460
I_{p2} , (Pb), μA	2,180	2,246	2,376	2,433	2,478	2,563	2,594	2,444
I_{p} , TB(Pb), μA	2,164	2,233	2,333	2,417	2,460	2,540	2,594	2,452
RE_{TN} , %	23,9	8,5	9,1	10,7	0,3	4,0	23,9	8,5
RE , %	0	3,2	7,8	11,7	13,7	17,4	19,9	13,3

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Triton X-100 ở Bảng 6 cho thấy, khi nồng độ Triton X-100 > 30 ppb, ảnh hưởng đến I_p của Pb. Như vậy, nhất thiết phải loại trừ các chất hoạt động bề mặt và các chất hữu cơ khác có mặt trong mẫu nước trước khi tiến hành định lượng bằng cách phân hủy mẫu với hỗn hợp axit hoặc chiếu tia UV trong 60 phút (hoặc nhiều hơn tùy thuộc tính chất của mẫu) để loại bỏ ảnh hưởng của các chất hoạt động bề mặt.

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



Hình 3. Các đường von-ampe hòa tan của Pb ứng với $[Pb^{II}]$ tăng dần là 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20 và 25 ppb; đường hồi quy tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc giữa I_p và $[Pb^{II}]$

- *Độ lặp lại:* Kỹ thuật von-ampe hòa tan anot xung vi phân đạt được độ lặp lại tốt với I_p : RSD_{Pb} là 1,6% ($n = 8$) ở ĐKTN ($[Bi^{III}] = 300$ ppb; $[Pb^{II}] = 10$ ppb, $[A_{\text{acetat}}] = 0,1M$; pH = 6; $E_{dp} = -1200$ mV; $t_{dp} = 120$ s; $\omega = 2000$ rpm; $v = 25$ mV/s; $\Delta E = 50$ mV; $E_{\text{range}} = -1200$ mV ÷ +200 mV)

- *Độ nhạy:* Độ nhạy được đánh giá qua độ dốc (b) của đường hồi quy tuyến tính giữa I_p và $[Pb^{II}]$ trong khoảng $[Pb^{II}] = 2,5 - 25$ ppb. Ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp (nêu ở hình 3), kỹ thuật này đạt được độ nhạy khá cao, khi xác định Pb, cụ thể $0,22 \pm 0,01$ $\mu A/ppb$.

- *Khoảng tuyến tính:* Trong khoảng nồng độ $[Pb^{II}] = 2,5 - 25$ ppb, giữa I_p và $[Pb^{II}]$ có tương quan tuyến tính tốt với $R \geq 0,995$ (hình 3). Trong khoảng nồng độ đó, kỹ thuật này cũng đạt được tương quan tuyến tính tốt với $R \geq 0,995$. Kết quả xác định LOD và áp dụng hồi quy tuyến tính cho thấy, ở các ĐKTN thích hợp, kỹ thuật von-ampe hòa tan anot xung vi phân xác định Pb đạt được LOD thấp (2,78 ppb).

4. KẾT LUẬN

Kỹ thuật von-ampe hòa tan anot xung vi phân được sử dụng để khảo sát các điều kiện thí nghiệm với mục đích xác định hàm lượng vết Pb^{II} bằng điện cực làm việc BiFE *in situ* trong nền đệm axetat. Phương pháp nghiên cứu đạt được độ lặp lại tốt, độ nhạy cao (LOD thấp). Song, để áp dụng phương pháp vào phân tích lượng vết Pb^{II} trong các mẫu thực tế, nhất thiết phải kiểm tra độ đúng và độ lặp lại của phương pháp đối với các mẫu đó.

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]. 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.
- [3]. Horwitz W., Albert R., The Concept of Uncertainty as Applied to Chemical Measurement, *Analyst* 122, (1997), 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* 576, (2006), 283-289.
- [5]. Pauliukaite R., Brett C., Characterization and application of bismuth-film modified carbon film electrodes, *Electroanalysis* 17, (2005), 1354-1359.
- [6]. Prior C., Lenehan C. E., Walker G., S., Utilising gallium for enhanced electrochemical copper analysis at the bismuth film electrode, *Analytica Chimica Acta* 598, (2007), 6573.
- [7]. Stozhko N. U., Malakhova N. A., Fyodorov M. V., Brainina K. Z., Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metal, *Journal of Solid State Electrochemistry* 12, (2008), 1185-1204.
- [8]. Wang J., Lu J., Hocevar S., Farias P., Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Analytical Chemistry* 72, (2000), 3218-3222.

STUDY ON DETERMINATION OF LEAD TRACE BY DIFFERENTIAL PULSE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY TECHNIQUE WITH *IN SITU* BISMUTH FILM ELECTRODE

Nguyen Mau Thanh^{1,3*}, Nguyen Dinh Luyen², Mai Xuan Tinh³,

Nguyen Anh Thu⁴, Nguyen Van Hop³

¹Quang Binh University

²University of Education, Hue University

³University of Sciences, Hue University

⁴Disease Control Centre, Thua Thien Hue Province

*Email: thanhhk18@gmail.com

ABSTRACT

In situ bismuth film electrode (BiFE) prepared on glassy carbon disk surface was used as working electrode by differential pulse anodic stripping voltammetry (DP-ASV) for the determination of lead (Pb) in acetate buffer (pH = 6). The influence factors on Pb stripping peak current (I_p) such as: Bi^{III} concentration, pH, deposition potential and deposition time, the electrode rotating speed, interferences... were also investigated. At the deposition potential of -1200 mV, the deposition time of 120s and other appropriate experimental conditions, the method gained high sensitivity ($0.22 \pm 0.01 \mu\text{A/ppb}$), good reproducibility of the I_p : RSD = 1.6% ($n = 8$), low detection limit (3σ) (2.78 ppb); linear correlation between the I_p and the metal concentration was good in the range of 2.5 – 25 ppb ($R \geq 0.995$).

Keywords: Bismuth film electrode, differential pulse anodic stripping voltammetry.



Nguyễn Mậu Thành sinh ngày 20/03/1983 tại tỉnh Quảng Bình. Ông tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học năm 2006 tại Trường Đại học Đà Lạt; tốt nghiệp Thạc sĩ Hóa học năm 2011 tại Trường Đại học Sư phạm, ĐH Huế. Hiện là Giảng viên tại Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quảng Bình.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hoá học phân tích các kim loại.



Nguyễn Đình Luyện sinh ngày 22/01/1965 tại Quảng Bình. Năm 1986, ông tốt nghiệp cử nhân sư phạm Hóa học tại trường Đại học Sư phạm Huế và được Trường giữ lại làm CBGD từ đó đến nay. Ông bảo vệ luận án Tiến sĩ năm 1999 và được nhà nước công nhận Phó giáo sư năm 2009. Hiện tại là Phó Hiệu trưởng Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: hóa phân tích.



Mai Xuân Tịnh sinh ngày 27/07/1963 tại Thành phố Hà Tĩnh. Ông tốt nghiệp Cử nhân – Kỹ Sư – Công nghệ chuyên ngành Hóa học năm 1987 tại Trường Đại học Hóa Công nghệ Tinh vi Lomonosov, Maxcova, Liên Bang Nga; tốt nghiệp Thạc sĩ chuyên ngành Hóa học năm 1997 tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội. Hiện là Giảng viên Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: sản phẩm thiên nhiên và vật liệu chức năng.



Nguyễn Anh Thư sinh ngày 20/3/1971 tại Thành phố Huế. Ông tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học năm 1994 tại Trường Đại học Tổng hợp Huế; tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa học năm 2013 tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Từ năm 1995 – 1998 công tác tại Trung tâm vệ sinh phòng dịch tỉnh Quảng Bình. Từ 1998 đến nay, công tác tại Trung tâm kiểm soát bệnh tật tỉnh Thừa Thiên Huế và hiện là phó trưởng khoa xét nghiệm – chẩn đoán hình ảnh – thăm dò chức năng.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa học phân tích.



Nguyễn Văn Hợp sinh năm 1956 tại Hà Tĩnh. Ông tốt nghiệp Cử nhân Hoá học năm 1977 tại Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội; bảo vệ Tiến sĩ năm 2001 tại Trường Đại học KHTN, ĐH Quốc gia Hà Nội và được công nhận học hàm Phó Giáo sư năm 2005. Hiện ông là Giảng viên cao cấp tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Phát triển phương pháp von-ampe hòa tan phân tích vết các kim loại độc; Quan trắc và đánh giá chất lượng nước, Đánh giá các nguồn ô nhiễm nước, không khí và đất.