

## XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG VẾT CHÌ SỬ DỤNG VI ĐIỆN CỰC VÀNG MÀNG THỦY NGÂN VÀ VI ĐIỆN CỰC VÀNG MÀNG BISMUTH

Phan Thị Ngọc Như, Nguyễn Bá Hoài Anh

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 08 tháng 01 năm 2009, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 23 tháng 05 năm 2009)

**TÓM TẮT:** Vi điện cực vàng màng thủy ngân và vi điện cực vàng màng bismuth được khảo sát và ứng dụng trong phân tích hàm lượng vết chì bằng phương pháp Von-ampe hòa tan. Các điều kiện mạ bismuth được khảo sát nhằm thu được lớp mạ ổn định. Các thông số thực nghiệm cho phân tích chì trên mỗi loại màng cũng được tối ưu. Giới hạn phát hiện của chì trên vi điện cực vàng màng bismuth là 0,7ppb (60s tích góp), và trên màng thủy ngân là 2,4ppb (60s tích góp). Hai lớp màng đều cho độ lặp lại tốt. %RSD trên vi điện cực vàng màng bismuth là 5%, và 3% tương ứng với nồng độ Pb 10ppb trong 15s tích góp, và Pb 30ppb trong 60s tích góp (n=5); vi điện cực vàng màng thủy ngân là 11%, 8%, và 4% tương ứng với nồng độ Pb 10ppb, 30ppb, và 70ppb trong 60s tích góp (n=4). Điện cực vàng màng bismuth ít độc hại và thân thiện với môi trường nên có thể dùng để thay thế cho điện cực vàng màng thủy ngân.

### 1. GIỚI THIỆU

Vi điện cực đã được chứng minh là công cụ rất hữu ích trong lĩnh vực phân tích điện hóa. Vi điện cực kết hợp với phương pháp von-ampe hòa tan anod và những kỹ thuật xung hiện đại đã mở ra những lĩnh vực ứng dụng mới cho phương pháp phân tích điện hóa, những lĩnh vực mà điện cực kích thước lớn không thể nào “chạm tới” được. Vi điện cực thủy ngân cho độ nhạy và độ chính xác tốt nhưng rất độc hại; do đó, những năm gần đây xuất hiện xu hướng tìm kiếm các nguồn vật liệu điện cực mới. Vi điện cực màng bismuth, một trong những loại điện cực thay thế thủy ngân, ngày càng được ưa chuộng và ứng dụng sâu rộng, nhất là trong lĩnh vực phân tích hàm lượng vết kim loại<sup>[1-5]</sup>. Là một trong những mối lo ngại cho môi trường và con người, chì gây ra hàng loạt tác hại xấu ảnh hưởng đến sức khỏe con người nhất là đối với trẻ em. Việc kiểm soát hàm lượng chì trở thành nhu cầu cấp thiết trong xã hội. Trong đề tài, phương pháp phân tích lượng vết chì bằng kỹ thuật von-ampe hòa tan anod trên vi điện cực vàng màng thủy ngân và vi điện cực vàng màng bismuth được khảo sát. Trên cơ sở so sánh hoạt động của hai loại điện cực để xây dựng phương pháp xác định chì với vi điện cực vàng màng bismuth có độ tin cậy cao.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Thiết bị

Các khảo sát trên vi điện cực vàng màng Hg thực hiện trên máy von-ampe tự tạo với hệ thống khuấy Radiometer TTA80. Hệ 3 điện cực: so sánh calomel bão hòa (SCE), phụ trợ Pt, và làm việc là vi điện cực vàng màng Hg. Các khảo sát trên vi điện cực vàng màng Bi thực hiện trên máy von-ampe và hệ thống khuấy Metrohm VA764. Hệ 3 điện cực: so sánh Ag/AgCl (KCl 3M), phụ trợ Pt, và làm việc là vi điện cực vàng màng Bi.

#### 2.2. Hóa chất

Vàng sợi (đường kính 25 $\mu$ m, dài 4cm) 99,99% (Goodfellow, UK), vàng bản (dài 12mm, rộng 50  $\mu$ m) 99,99% (Aldrich-Sigma), bismuth nitrate, kali nitrate, natri acetate, HgO, cadmi

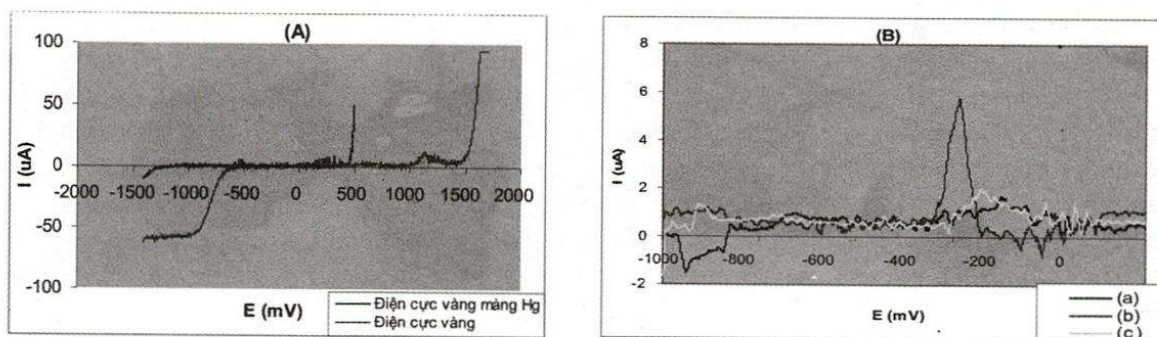
nitrate, đồng nitrate, kẽm nitrate, sắt nitrate, natri sulphate, natri bromur, kali clorur, Acid nitric, acid acetic, chuẩn gốc  $Pb^{2+}$  1000 ppm (Merck), nước cất tinh khiết MQ (18,6 M $\Omega$ ).

### 2.3. Mạ vi điện cực

Vi điện cực vàng dạng bản và dạng sợi được hoạt hóa bằng cách quét thế tuần hoàn trong vùng thế làm việc trong dung dịch nền thích hợp sau đó được mạ theo cách sau:

\* *Mạ thủy ngân*: dung dịch mạ  $Hg(NO_3)_2$  500ppm và 0,1M  $HNO_3$ , không khuấy trộn, đuổi khí oxy trong 10 phút, thế mạ -0,3V, thời gian mạ 20 phút.

\* *Mạ bismuth*: dung dịch mạ  $Bi(NO_3)_3$  100ppm và NaBr 100ppm, pH 4,5 ( $C_M=0,5M$ ), khuấy trộn, thế mạ -0,7V, thời gian mạ 4 phút cho vi điện cực bản vàng.



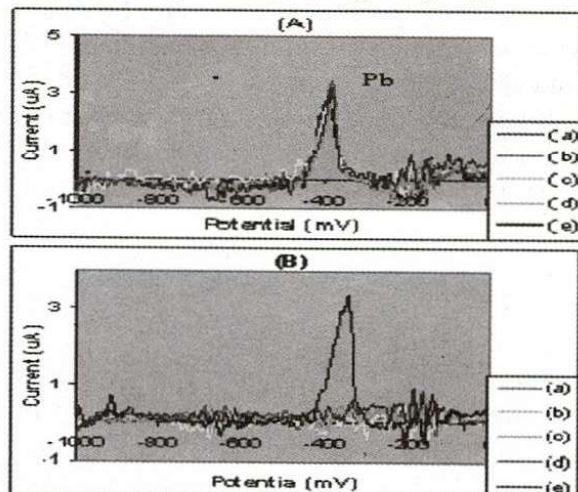
**Hình 1.** Vi điện cực sợi vàng trước và sau khi mạ thủy ngân; **A.** Vùng thế làm việc; **B.** Peak hòa tan của Pb; (a) chưa mạ,  $t_d$  120s,  $Pb^{2+}$  70ppb; (b) mạ  $t_d$  120s,  $Pb^{2+}$  70ppb; (c) chưa mạ,  $t_d$  300s,  $Pb^{2+}$  140s. Dung dịch nền  $10^{-3}M HNO_3$ , 0,1M  $KNO_3$ ,  $E_{dep}$  -1V, tốc độ quét thế  $0,1Vs^{-1}$ , khuấy trộn.

## 3.KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

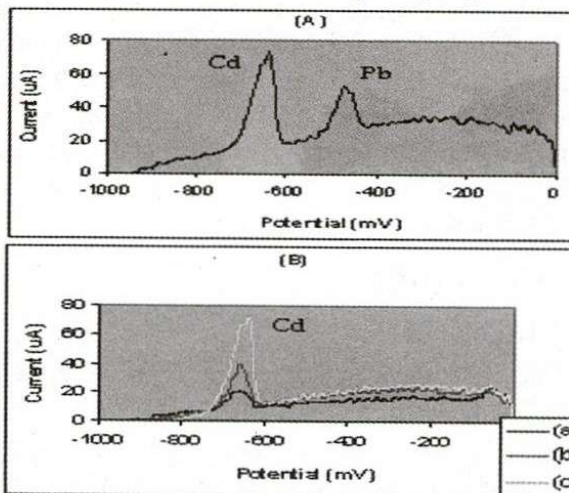
### 3.1.Vi điện cực vàng màng Hg

#### 3.1.1.So sánh vùng thế hoạt động

Điện cực vàng màng thủy ngân



Điện cực GC màng thủy ngân



**Hình 2.** Peak Pb và Cd trên vi điện cực vàng màng thủy ngân; **A.** Dung dịch  $Pb^{2+}$  70ppb với các lượng thêm  $Cd^{2+}$  lần lượt là: (a) 0ppb; (b) 1,4ppm; (c) 2,8ppm; (d) 5,6ppm; (e) 7ppm;  $t_d$  60s; **B.** Dung dịch  $Cd^{2+}$  ở những nồng độ khác nhau: (a) 1,4ppm; (b) 2,8ppm; (c) 6,4ppm; (d) 7ppm; (e)  $Pb^{2+}$  70ppb;  $t_d$  60s. Peak Pb và Cd trên điện cực GC màng thủy ngân; **A.**  $Cd^{2+}$  3,5ppm +  $Pb^{2+}$  210ppb; **B.** Peak Cd ở những nồng độ khác nhau: (a) 70ppb; (b) 140ppb; (c) 3,5ppm;  $t_d$  180s.

Vùng thế làm việc của vàng từ -0,5 đến 1,5V (SCE) và của vàng mạ Hg từ -1,4 đến 0,5V (SCE). Ở nồng độ Pb 70ppb gần như không thu được peak Pb trên vi điện cực vàng thì sau khi mạ Hg thu được peak Pb rõ và đối xứng (hình 1). Điều này chứng tỏ quá trình mạ Hg cải thiện đáng kể đặc tính điện hóa và độ nhạy của điện cực đối với Pb.

### 3.1.2. Điều kiện phân tích chì và yếu tố gây nhiễu

Lần lượt khảo sát các thông số xác định Pb trên vi điện cực vàng màng Hg trong dung dịch Pb 70ppb như: ảnh hưởng của oxy, thành phần dung dịch nền, tốc độ quét thế, thế tích góp, thời gian tích góp. Kết quả thu được điều kiện tối ưu sau:

**Bảng 1.** Điều kiện tối ưu cho phân tích chì trên vi điện cực vàng màng Hg

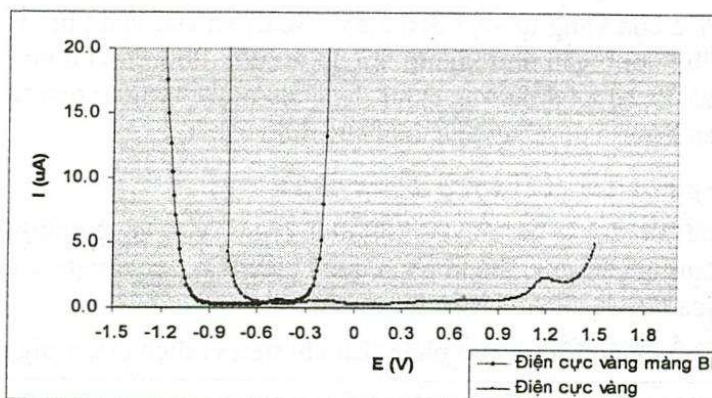
Phương pháp	Von-ampe hòa tan anod kỹ thuật quét thế tuyến tính
Dung dịch điện ly nền	HNO <sub>3</sub> 10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-3</sup> M và KNO <sub>3</sub> 0,1M
Thời gian đuổi khí oxy	15 phút
Vận tốc khuấy	1500 vòng/phút (thanh khuấy teflon)
Thế mạ	-0,9V (-0,8V khi có chất gây nhiễu)
Thời gian nghỉ	15s
Tốc độ quét thế	0,1-1Vs <sup>-1</sup>
Thời gian mạ	60-900s; 60-600s; 30-300s (tương ứng 10ppb; 30ppb; 70ppb)
Làm sạch điện cực	60s tại 0,1 V

Xét đến yếu tố cản nhiễu, Cu<sup>2+</sup> không gây ảnh hưởng đến peak Pb cho đến nồng độ gấp 50 lần so với Pb<sup>2+</sup>. Ở nồng độ Cu<sup>2+</sup> gấp Pb<sup>2+</sup> 100 lần, cường độ peak Pb giảm 60%. Nguyên nhân do ion Cu<sup>2+</sup> tồn tại ở nồng độ quá lớn sẽ cạnh tranh tích góp với Pb<sup>2+</sup>, làm thay đổi đặc tính bề mặt điện cực. Ảnh hưởng của Cu<sup>2+</sup> chỉ thể hiện mạnh ở nồng độ rất lớn, do đó Cu<sup>2+</sup> không là yếu tố gây nhiễu nghiêm trọng. Khảo sát đến ảnh hưởng Cd<sup>2+</sup>, kết quả cho thấy vị trí và chiều cao peak Pb không thay đổi ngay cả ở tỉ lệ Cd<sup>2+</sup> gấp Pb<sup>2+</sup> 100 lần. Peak Cd cũng không xuất hiện trong trường hợp không có mặt ion Pb<sup>2+</sup>. Khảo sát của một số tác giả khác cũng có kết quả tương tự<sup>[6, 7]</sup>. Nguyên nhân do trên điện cực vàng màng Hg, peak Cd và peak Pb bị trùng chập, và Cd rất kém nhạy so với Pb (khoảng 40 lần). Để khẳng định lại kết quả thu được, hoạt động của điện cực vàng màng Hg được so sánh với điện cực glassy carbon (GC) màng Hg trong cùng điều kiện phân tích. Peak Pb và Cd trên điện cực GC màng Hg không trùng chập nhau và có hình dạng đối xứng (hình 2). Điều này chứng tỏ điện cực màng Hg trên nền vàng rất kém nhạy với Cd ở điều kiện phân tích trên. Vì hàm lượng Cd tồn tại trong môi trường thường nhỏ hơn nhiều so với Pb, do vậy Cd được kết luận không gây nhiễu cho việc xác định chì.

## 3.2. Vi điện cực vàng màng bismuth

### 3.2.1. So sánh vùng thế hoạt động

Từ hình 3, khoảng thế làm việc của vi điện cực vàng trước khi mạ là -0,6V - 1,5V (Ag/AgCl, KCl 3M). Sau khi được mạ Bi, khoảng thế thu được dời về phía âm hơn -1,1V - 0,2V (Ag/AgCl, KCl 3M). So với màng Hg, khoảng thế của màng Bi khá hẹp, tuy nhiên đây là vùng thế có thể phân tích trực tiếp được khá nhiều ion kim loại như Pb, Cd, Tl, In,...<sup>[5, 8]</sup> hoặc có thể phân tích bằng cách dùng thêm tác nhân tạo phức như phân tích Co, Ni, Sn,...<sup>[1, 2]</sup> Vi điện cực vàng màng Bi có thể áp dụng trong phân tích chì.



Hình 3. Vùng thế làm việc của vi điện cực bản vàng (12mm×50 µm) trước và sau khi mạ bismuth. Dung dịch nền pH 4,5 ( $C=0,1M$ ),  $NaNO_3$  0,1M.

### 3.2.2. Khảo sát điều kiện xác định chì và yếu tố gây nhiễu

Các điều kiện thực nghiệm cho việc xác định Pb trên vi điện cực vàng màng Bi được khảo sát và thu được thông số tối ưu như bảng 2.

Bảng 2. Bảng thông số tối ưu cho phân tích chì trên vi điện cực vàng màng Bi.

Phương pháp	Von-ampe hòa tan anod với kỹ thuật xung vi phân
Dung dịch điện ly nền	pH 4,5 ( $C_M=0,05M$ ) và $NaNO_3$ 0,05M
Vận tốc khuấy	2000 vòng/phút (thanh khuấy teflon)
Thế tích góp	-0,8_ -1V
Thời gian nghỉ	15s
Tốc độ quét thế	120mV/s
Thời gian tích góp	10-600s; 5-300s; 0-300s (tương ứng Pb 10ppb, 30ppb, 70ppb)
Làm sạch điện cực	60s tại -0,3 V

Khi phân tích mẫu thật thường bị nhiễu yếu tố làm nhiễu trong đó ảnh hưởng của ion kim loại rất đáng kể. Ngoài ra, do trong quá trình vô cơ hóa mẫu thường thêm lượng lớn acid như acid nitric, sulfuric, clohydric. Ảnh hưởng của anion  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  đã được xem xét trong phần khảo sát thành phần dung dịch điện ly nền của chì. Vì vậy, chúng tôi khảo sát đến ảnh hưởng của một số ion kim loại phổ biến như  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  và anion  $SO_4^{2-}$  lên peak Pb. Vị trí, chiều cao peak Pb ở nồng độ 10ppb được so sánh khi thêm dần ion gây nhiễu vào dung dịch khảo sát.

Các ion Cd, Fe, Zn,  $SO_4$  không gây ảnh hưởng đến việc xác định chì. Tuy nhiên, khi xét đến ảnh hưởng của Cu, chiều cao peak Pb giảm dần khi thêm dần nồng độ ion  $Cu^{2+}$  vào dung dịch. Ở nồng độ  $Cu^{2+}$  gấp  $Pb^{2+}$  20 lần, chiều cao trung bình của peak Pb giảm khoảng 50%. Tuy nhiên, từ nồng độ  $Cu^{2+}$  lớn hơn  $Pb^{2+}$  50 lần thì chiều cao trung bình của peak Pb tăng trở lại. Tiến hành đo nhiều lần ở từng nồng độ  $Cu^{2+}$  khác nhau cho thấy chiều cao peak Pb có khuynh hướng tăng dần (khoảng 10%) sau mỗi lần đo. Sự tăng tín hiệu thể hiện rõ từ nồng độ  $Cu^{2+}$  lớn hơn  $Pb^{2+}$  50 lần. Vì có sự tăng tín hiệu này mà khi  $Cu^{2+}$  ở hàm lượng lớn, chiều cao trung bình của nhiều lần đo peak Pb sau khi giảm đã tăng lại. Nguyên nhân của hiện tượng này là do  $Cu^{2+}$  thêm vào sẽ cạnh tranh tích góp với  $Pb^{2+}$  làm peak Pb ban đầu giảm. Lượng Cu cùng tích góp với Pb bám trên bề mặt điện cực màng Bi mà không được hòa tan lại do thế áp không đủ dương (-0,3V). Điều này dẫn đến sự thay đổi bản chất bề mặt điện cực, từ màng

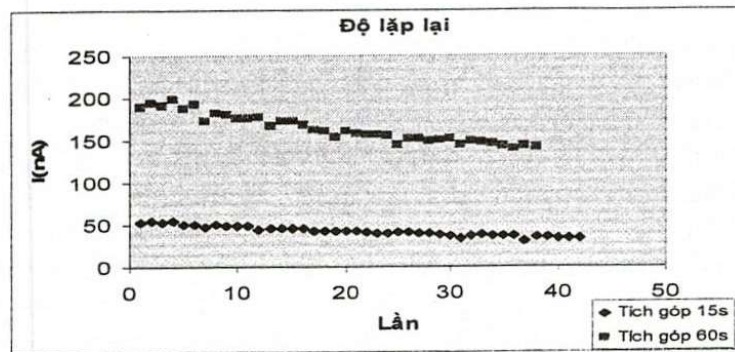
bismuth thành màng đồng. Lượng Cu mỗi lần tích tụ đã giữ lại một phần Pb và phần Pb này có thể hòa tan cùng với lượng Pb được tích góp ở lần đo tiếp theo; do đó peak Pb sau mỗi lần phân tích có khuynh hướng cao dần. Như vậy, từ nồng độ lớn hơn  $Pb^{2+}$  50 lần thì ảnh hưởng của  $Cu^{2+}$  trở nên đáng kể. Để loại trừ ảnh hưởng này cần phải hòa tan hoàn toàn lớp Cu tích góp trên bề mặt điện cực. Việc phân tích chỉ bằng cách mạ Bi in situ (quá trình mạ màng Bi và xác định  $Pb^{2+}$  được thực hiện trong cùng một giai đoạn) rất hữu ích trong trường hợp này vì lượng Cu tích góp được hòa tan hoàn toàn cùng với lớp màng Bi sau mỗi lần đo.

Khi phân tích chỉ bằng cách mạ Bi in situ có sự hiện diện của  $Cu^{2+}$ , việc lựa chọn tỉ lệ nồng độ thích hợp giữa  $Pb^{2+}$ :  $Cu^{2+}$ :  $Bi^{3+}$  là rất cần thiết. Nồng độ  $Bi^{3+}$  quá thấp sẽ không loại được ảnh hưởng  $Cu^{2+}$  vì  $Cu^{2+}$  cạnh tranh tích góp với  $Bi^{3+}$  trên bề mặt điện cực. Ngược lại, nồng độ  $Bi^{3+}$  quá cao tuy loại được ảnh hưởng  $Cu^{2+}$  nhưng thời gian làm sạch điện cực sau mỗi lần đo rất lâu. Tiến hành khảo sát chiều cao và độ lặp lại của peak Pb trong dung dịch gồm  $Pb^{2+}$  10ppb,  $Cu^{2+}$  1ppm, và  $Bi^{3+}$  với nồng độ  $Bi^{3+}$  thay đổi từ 500ppb đến 20ppm. Tỉ lệ nồng độ  $Cu^{2+}$ :  $Pb^{2+}$  = 100 được cố định trong suốt quá trình khảo sát.

Từ kết quả bảng 3, chiều cao và độ lặp lại của peak Pb được cải thiện khi tăng dần nồng độ  $Bi^{3+}$ . Từ nồng độ  $Bi^{3+}$  500ppb đến 5ppm, chiều cao peak Pb tăng lên gần gấp đôi chỉ sau từ 6 đến 8 lần đo liên tục; giá trị %RSD giảm dần nhưng hầu hết lớn hơn 20%. Ở nồng độ  $Bi^{3+}$  10ppm và 20ppm, chiều cao peak Pb tăng nhẹ và độ lặp lại tốt hơn, %RSD khoảng 10% đến 15%. Khi so sánh với trường hợp không có ion  $Cu^{2+}$  và nồng độ  $Bi^{3+}$  là 10ppm, độ lặp lại tương đương nhau. Nồng độ  $Bi^{3+}$  10ppm (tỉ lệ nồng độ  $Pb^{2+}$ :  $Cu^{2+}$ :  $Bi^{3+}$  bằng 1: 100: 1000) là thích hợp cho dung dịch xác định chỉ mạ Bi in situ.

**Bảng 3.** Chiều cao và độ lặp lại của peak Pb 10ppb khi thay đổi tỉ lệ nồng độ  $Pb^{2+}$ :  $Cu^{2+}$ :  $Bi^{3+}$  trong dung dịch mạ bismuth in situ.

		Pb 10ppb + Cu 1ppm + Cm <sub>Bi</sub>										Pb 10ppb+ Cm <sub>Bi</sub>			
		Bi 500ppb		Bi 1ppm		Bi 2ppm		Bi 5ppm		Bi 10ppm		Bi 20ppm		Bi 10ppm	
t <sub>dep</sub> (s)		120s	300s	60s	120s	60s	120s	60s	120s	60s	120s	30s	60s	30s	60s
I <sub>Pb</sub> (nA)	56,2	592,79	132,41	302,31	238,64	512,14	933,48	3320,0	123,91	238,91	87,68	240,02	80,79	143,15	
	52,18	534,86	139,35	355,26	302,67	667,72	1200,0	4080,0	105,97	252,89	86,02	262,64	74,48	157,8	
	61,85	541,1	149,32	386,34	344,67	702,35	1400,0	4190,0	99,88	267,7	82,07	291,31	72,99	167,31	
	48,79	576,03	177,98	423,59	366,86	722,46	1560,0	4790,0	102,71	284,11	91,07	304,54	71,32	174,92	
	83,05	638,96	178,55	446,57	362,45	737,44	1790,0	5320,0	103,29	301,3	93,04	305,9	69,37	180,21	
	71,84	735,21	174,14	475,05	391,78	798,72	1940,0	5940,0	109,49	312,9	97,06	321,04	68,92	185,77	
	90,99	828,61	180,56	544,27	408,94	874,5	2083,0		113,82	321,7	112,54	359,51	68,57	192,64	
	100,82	926,34	242,96		436,57				121,06		126,5		69,36		
I <sub>TB</sub> (nA)	70,72	671,74	171,91	419,06	356,57	716,48	1558,1	4606,7	110,02	282,79	96,99	297,85	71,97	171,69	
%RSD	27,17	21,48	20,08	19,08	17,57	15,76	26,44	20,425	8,04	11,00	15,55	13,06	5,75	9,94	



**Hình 4.** Chiều cao peak Pb 10ppb trong 40 lần đo liên tục, t<sub>d</sub> 15s và 60s. Điều kiện phân tích bảng 2.

### 3.2.3. Độ bền của lớp màng Bi

Ngoài độ nhạy, độ bền hoạt tính điện hóa là yếu tố quyết định đến khả năng ứng dụng của điện cực màng Bi trong phân tích. Độ bền này thường được thể hiện thông qua độ lặp lại của phép đo trong cùng điều kiện phân tích. Thực hiện 40 phép đo liên tục để kiểm tra độ lặp lại của kết quả ở nồng độ  $Pb^{2+}$  10ppb với thời gian tích góp 15s và 60s (hình 4). Kết quả cho thấy sau mỗi lần xác định, chiều cao peak Pb giảm nhẹ. Thời gian tích góp càng lâu thì độ giảm càng mạnh. % RSD cho 40 lần đo với thời gian tích góp 15s và 60s lần lượt là 15% và 20%. Nguyên nhân của sự giảm hoạt tính này là do Bi không tạo hỗn hống với vàng như Hg nên độ kết dính giữa hai chất liệu này kém dẫn đến lớp màng Bi bị bong tróc dần sau mỗi lần đo. Tuy nhiên, do độ nhạy giảm tương đối chậm cho phép thực hiện được các phép đo liên tục trên cùng một lớp màng với độ lệch <10% (n=10).

### 3.4. Vi điện cực vàng màng Hg và màng Bi

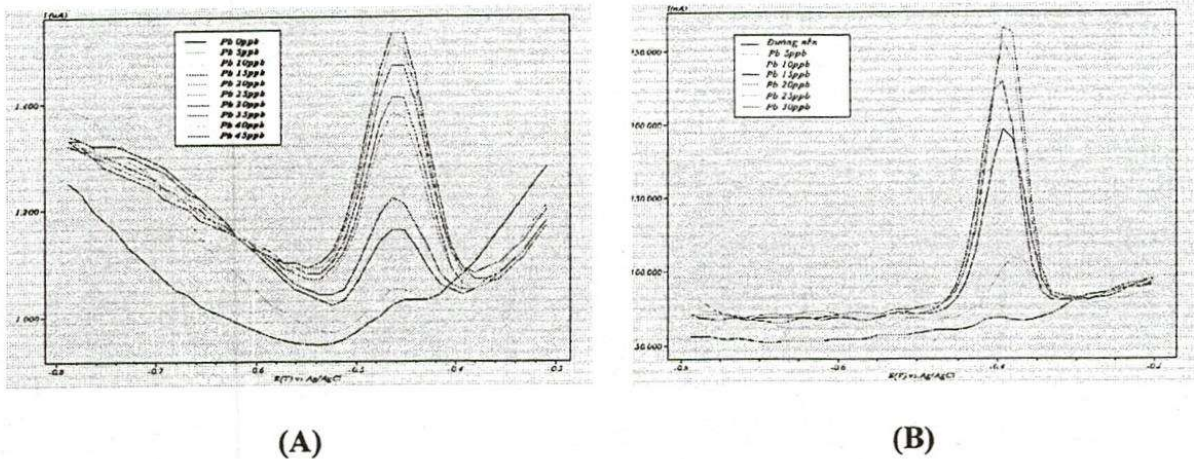
Kiểm tra khoảng nồng độ tuyến tính trên vi điện cực vàng màng Bi và màng Hg, trong những điều kiện phân tích chỉ khác nhau, thời gian tích góp 60s. Hai lớp màng lần lượt được mạ trên vi điện cực vàng dạng bản có cùng kích thước (hình 5, 6).

Đối với lớp màng Bi, khoảng nồng độ tuyến tính tốt nhất cho trường hợp mạ Bi ex situ (điện cực được mạ màng Bi trong dung dịch mạ, sau đó được chuyển sang dung dịch xác định để phân tích  $Pb^{2+}$ ) có khuấy trộn là 1-1000ppb, trường hợp mạ Bi ex situ không khuấy trộn là 5-2000ppb, và trường hợp mạ Bi in situ có khuấy trộn là 5-1000ppb. Trường hợp mạ Bi ex situ, hiệu quả tích góp chỉ khi không khuấy trộn thấp hơn khi có khuấy trộn nên nồng độ  $Pb^{2+}$  làm bão hòa bề mặt điện cực cao hơn; vì vậy dẫn đến khoảng tuyến tính thu được khi không khuấy trộn rộng hơn so với khi khuấy trộn. Trường hợp mạ Bi in situ, lớp mạ Bi được tạo thành thường rất mỏng nên sự bão hòa điện cực xảy ra ở nồng độ  $Pb^{2+}$  thấp hơn so với mạ ex situ không khuấy trộn. Đường chuẩn của chì ở khoảng nồng độ nhỏ thu được trong hai cách mạ Bi ex situ và in situ có độ tuyến tính rất tốt, hệ số hồi qui cao  $R^2 > 0,994$ . Trong điều kiện có khuấy trộn và 60s tích góp, giá trị LOD= 0,41 ppb, LOQ= 1,23 ppb cho trường hợp mạ Bi ex situ; và LOD=1,67 ppb, LOQ= 5,02 ppb cho trường hợp mạ Bi in situ.

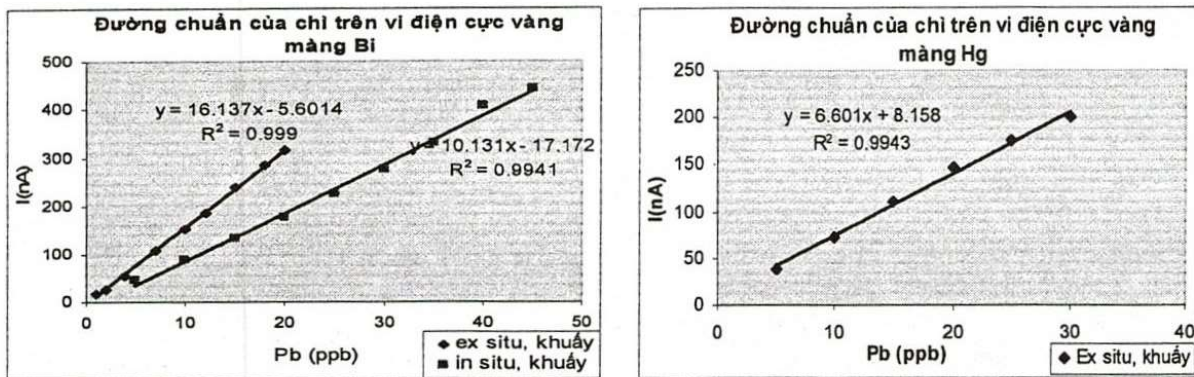
Đối với lớp màng Hg, khi dùng cách mạ ex situ và có khuấy trộn, khoảng tuyến tính tốt nhất từ 10ppb đến 2000ppb; peak Pb thu được đối xứng. Do đó, peak Pb có thể định lượng tốt trong khoảng nồng độ này. Đường chuẩn của chì ở khoảng nồng độ nhỏ có độ tuyến tính khá tốt  $R^2=0,994$ . Vi điện cực vàng màng Hg cho giá trị LOD là 1,58 ppb, và LOQ là 4,74 ppb.

Như vậy, giữa vi điện cực vàng màng Hg và màng Bi, màng Hg có khoảng nồng độ tuyến tính rộng hơn. Sự bão hòa bề mặt điện cực thủy ngân ở nồng độ  $Pb^{2+}$  cao hơn so với điện cực Bi là do khả năng Pb khuếch tán vào bên trong lớp màng Hg trong khi ở màng Bi, Pb chỉ tích tụ trên bề mặt lớp màng. Tuy nhiên màng Bi cho giới hạn phát hiện Pb thấp hơn so với màng Hg khoảng 3 lần. Ngoài khả năng định lượng Pb, các quá trình khảo sát đã cho thấy điện cực vàng màng Bi khá nhạy với Cd (gấp khoảng 2 lần so với Pb), peak Pb và Cd phân tách tốt nên có thể xác định đồng thời hai ion kim loại này. Ngược lại ở điện cực vàng màng Hg không thể định lượng được đồng thời Pb và Cd do chúng có thể bị trùng chập peak và do Cd rất kém nhạy. Xét về độ chính xác của phép đo, hai lớp màng cho độ lặp lại tương đương nhau với %RSD <10 % (n=5). Về độ bền, màng Bi kém bền hơn nhiều so với màng Hg. Một lớp màng Hg có thể dùng để đo liên tục trong 5 giờ. Khả năng tạo hỗn hống với vàng đã giúp tăng độ bền điện hóa cũng như độ bền cơ học cho lớp màng Hg. Đối với màng Bi, một lớp màng chỉ có thể thực hiện khoảng 20 phép đo. Tuy nhiên, đặc tính kém bền này trở nên hữu ích khi ta dùng cách mạ in situ trong một số trường hợp loại chất gây nhiễu.

Với những đặc điểm trên, vi điện cực vàng màng Bi hoàn toàn thích hợp để ứng dụng trong phân tích hàm lượng vết chì.



Hình 5. Phổ đồ đường chuẩn của Pb trên vi điện cực bản vàng màng bismuth (A) và màng Hg (B). Điều kiện phân tích bảng 2;  $t_d$  60s.



Hình 6. Đường chuẩn của chì trên vi điện cực vàng màng Bi và màng Hg. Điều kiện phân tích bảng 2;  $t_d$  60s.

### 3.5. Phân tích chì trong mẫu nước

Tiến hành phân tích Pb trong 3 mẫu nước với mục đích kiểm tra khả năng ứng dụng của vi điện cực vàng màng bismuth. Các mẫu nước được xác định là: nước sông Đồng Nai (gần chân cầu sông Đồng Nai), sông Sài Gòn (Thanh Đa), và nước sau khi qua xử lý của khu công nghiệp Biên Hòa 2.

#### 3.5.1. Xử lý mẫu

Lấy chính xác 25 hoặc 50 ml mẫu cho vào erlen 250ml. Thêm 0,5ml axit  $H_2SO_4$  đậm đặc, đun nhẹ trên bếp điều nhiệt đến thể tích khoảng 2-3 ml. Để dung dịch nguội sau đó thêm 5ml  $HNO_3$  và 1ml  $HClO_4$  đậm đặc, tiếp tục đun nhẹ cho đến khi xuất hiện khói trắng nặng bay là là trên bề mặt dung dịch (2-3 ml). Thêm tiếp 5ml  $HNO_3$  đậm đặc và đun nhẹ đến khi hết khói trắng. Trung hòa bằng NaOH 5M và định mức bằng nước cất tinh khiết MQ đến 25ml.

Rút chính xác 2 hoặc 5ml dung dịch mẫu vào cell đo, thêm 0,5ml đệm pH 4,5 1M và thêm nước cất đến 10ml. Tiến hành xác định với các điều kiện đã được tối ưu.

**3.5.2. Kết quả phân tích**

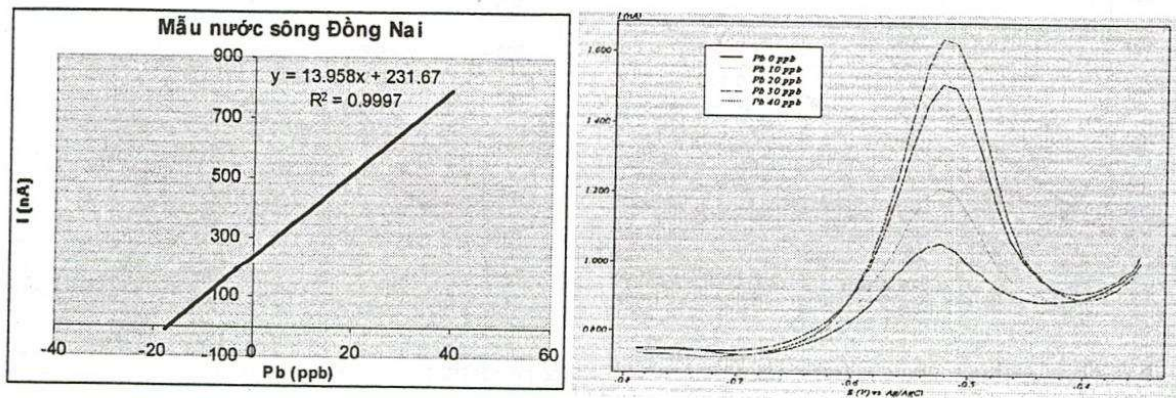
Thực hiện việc xác định chì trong các mẫu nước sử dụng phương pháp thêm chuẩn. Mỗi mẫu được phân tích 2 lần với 2 lần đo lặp lại.

Kết quả nồng độ  $Pb^{2+}$  trong mẫu nước và hiệu suất thu hồi cho từng mẫu như sau:

**Bảng 4.** Kết quả nồng độ Pb trong các mẫu nước

STT	Mẫu	Nồng độ Pb ( $\mu\text{g/L}$ )	H(%)
1	Mẫu trắng	5,5	85,7
2	Nước sông gần chân cầu sông Đồng Nai	13,1	80,7
3	Nước sông Sài Gòn (Thanh Đa)	9,9	75,8
4	Nước thải khu công nghiệp Biên Hòa 2	21,8	73,0

Nhìn chung, mẫu nước sông Đồng Nai và sông Sài Gòn có hàm lượng chì thấp. Mẫu nước còn lại là nước thải từ khu công nghiệp Biên Hòa 2 mặc dù đã qua 2 lần xử lý trước khi được thải ra ngoài môi trường vẫn có hàm lượng chì cao hơn. Tuy nhiên, kết quả cho thấy hàm lượng chì trong các mẫu nước này nằm trong giới hạn cho phép của TCVN về các nguồn nước sinh hoạt.



Hình 7. Mẫu nước sông Đồng Nai. Lượng  $Pb^{2+}$  mỗi lần thêm chuẩn: 10ppb. Điều kiện phân tích bảng 2.

**4. KẾT LUẬN**

Vi điện cực vàng màng thủy ngân và màng bismuth hoàn toàn thích hợp để xác định hàm lượng vết chì. So với màng thủy ngân, vi điện cực vàng màng bismuth sở hữu nhiều đặc tính vượt trội. Sự kết hợp điện cực vàng kích thước nhỏ và màng bismuth đem lại độ nhạy khá tốt để định lượng chì, giá trị LOD bằng 0,41ppb, LOQ bằng 1,23ppb (60s tích góp) đáp ứng được nhu cầu phân tích các mẫu có hàm lượng vết. Quá trình tối ưu giai đoạn mạ bismuth giúp lớp màng hoạt động ổn định với độ lặp lại cao (%RSD=10%, n=10). Khoảng tuyến tính của điện cực khá rộng cho phép xác định các mẫu có nồng độ  $Pb^{2+}$  từ 5 đến 1000 ppb hoặc có thể mở rộng hơn khi thay đổi điều kiện phân tích. Ngoài khả năng xác định Pb, vi điện cực vàng màng bismuth hứa hẹn khả năng phân tích được nhiều ion kim loại khác như Cd, In, Tl... So với vi điện cực vàng màng thủy ngân, vi điện cực vàng màng bismuth đã chứng tỏ được những ưu điểm về độ nhạy và quan trọng hơn cả là tính thân thiện với môi trường. Với những đặc điểm trên, vi điện cực vàng màng bismuth thích hợp cho phân tích hàm lượng vết kim loại. Việc xác định Pb trong một số mẫu nước đã góp phần khẳng định thêm khả năng ứng dụng của điện cực. Vi điện cực vàng màng bismuth đã cung cấp thêm cho các nhà phân tích công cụ phân tích hiệu quả, kinh tế và thân thiện với môi trường.



**BISMUTH FILM AND MERCURY FILM ON GOLD MICRO-ELECTRODES  
FOR TRACE LEAD ANALYSIS**

**Phan Thi Ngoc Nhu, Nguyen Ba Hoai Anh**  
University of Science, VNU-HCM

**ABSTRACT:** *The study focuses on determination of trace lead using bismuth film and mercury film on gold microelectrodes. The ex-situ bismuth plating procedure is investigated. At each kind of the films, the analytical parameters are examined to obtain the reliable analytical methods. Bismuth film microelectrode prove its attractive behaviors with detection limit of 0.7 ppb for 60s deposition, the gold one has detection limit of 2.4 ppb for 60s deposition. Repeatability of bismuth film microelectrode are 5% at Pb 10 ppb for 15s deposition, and 3% at Pb 30s for 60s deposition (n=5); and those of mercury film are 11%, 8%, and 4% at Pb 10 ppb, 30 ppb, and 70 ppb for 60s deposition, respectively (n=4). Bismuth film microelectrode represents its promising less toxic and environmental friendly electrode material compared to mercury one.*

**Key words:** *lead, mercury film, bismuth film, microelectrode.*

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1].Emily A. Hutton, Samo B. Hocevar, Bozidar Ogorevc, *Analytica Chimica Acta* 537 (2005) 285–292.
- [2].Emily A. Hutton, Samo B. Hocevar, Lea Mauko, Bozidar Ogorevc, *Analytica Chimica Acta* 580 (2006) 244–250.
- [3].L. Baldrianova, I. Svancara, S. Sotiropoulos, *Analytica Chimica Acta* 599 (2007) 249–255.
- [4].Rodrigo A.A. Munoz, Pedro V. Oliveira, L'ucio Angnes, *Talanta* 68 (2006) 850–856.
- [5].Charalambous, A. Economou, *Analytica Chimica Acta* 547 (2005) 53–58
- [6].Clinio Locatellia, Giancarlo Torsi, *Microchemical Journal* 78 (2004) 175–180.
- [7].G. Billon, Constant M.G. van den Berg, *Electroanalysis* 16 (2004) No.19.
- [8].E.O. Jorge, M.M.M. Neto, M.M. Rocha, *Talanta* xxx (2007) xxx–xxx.