

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH VẾT CHÌ (Pb), INDI (In) VÀ CADIMI (Cd) BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN ANOT SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC PASTE ỚNG NANOCACBON BIẾN TÍNH BẰNG Bi₂O₃

Nguyễn Thị Thu Phương^{1*}, Trịnh Xuân Giản²

¹Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 23-4-2014

Abstract

This paper reports the use of Bi₂O₃-modified carbon nanotubes paste electrode (Bi₂O₃-CNTPE) for trace lead (Pb), cadmium (Cd) and indium (In) determination by differential pulse anodic stripping voltammetry (DP-ASV). The stripping peak current (*I_p*) has a linear relationship with concentration in the range of Pb(II), In(III) and Cd(II) are 1.21×10⁻⁸ M to 4.83×10⁻⁸ M, 5.22×10⁻⁸ M to 12.17×10⁻⁸ M, 2.23×10⁻⁸ M to 8.93×10⁻⁸ M, respectively, with a deposition time of 60 s at deposition potential of -1.2 V, in 0.1 M acetate buffer (pH = 4.5) and 0.1 M KBr. The 3σ detection limit (n = 10) of Pb, In and Cd is 0.83×10⁻⁹ M, 6.47×10⁻⁹ M, 1.38×10⁻⁹ M, respectively. The electrode was applied to determination of Pb(II), In(III) and Cd(II) in water sample.

Keywords: Stripping Voltammetry, Bi₂O₃-CNTPE, lead, indium, cadmium.

1. MỞ ĐẦU

Chì (Pb), Indi (In) và Cadimi (Cd) là những kim loại độc hại ở hàm lượng nhỏ [1]. Có nhiều phương pháp như: quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) [2], phổ khối plasma cao tần (ICP-MS) [3], phổ phát xạ nguyên tử sử dụng nguồn cảm ứng cao tần plasma (ICP-OES) [4],... đã được sử dụng để phân tích vết các kim loại trên. Để có được những phương pháp kể trên cần phải có trang thiết bị phức tạp và đầu tư lớn. Phương pháp Von-Ampe hòa tan sử dụng điện cực thủy ngân là phương pháp có độ chính xác và độ nhạy cao đã được nghiên cứu để xác định lượng vết và siêu vết nhiều kim loại, trong đó có Pb, In và Cd với giá thành thấp. Gần đây, đã có những nghiên cứu giới thiệu điện cực bitmut như: điện cực màng bitmut *insitu* và *exsitu* (BiFE), điện cực khối bitmut (BiBE), điện cực paste cacbon biến tính bằng bột bitmut (Bi-CPE) và điện cực paste cacbon biến tính bằng Bi₂O₃ (Bi₂O₃-CPE) [5]. Cũng đã có một số công trình nghiên cứu phân tích đồng thời hàm lượng Pb, Cd, In bằng điện cực màng bitmut trên nền điện cực paste nano cacbon [1], phân tích hàm lượng In trong sự có mặt của Pb, Cd bằng điện cực màng bitmut trên điện cực than thủy tinh [6].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu phân tích xác định hàm lượng vết chì, indi, cadimi bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan

anot sử dụng điện cực paste ống nanocarbon biến tính bằng Bi₂O₃ (Bi₂O₃-CNTPE).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

- Máy cực phổ đa chức năng 797 VA Computrace do hãng Metrohm (Thụy Sĩ) sản xuất.

- Cân phân tích 4 số TE 214S, sai số 0,1 mg do hãng Sartorius (Đức) sản xuất; máy cất nước hai lần Hamilton-WSC/4D (Anh); các dụng cụ cối, chày mã não (Trung Quốc); dụng cụ thủy tinh, micropipet (Đức),....

- Ống nanocarbon (Hàn Quốc), dầu parafin (Nhật Bản).

- NaOH, CH₃COOH, KBr, Bi₂O₃, Al₂O₃ đều là hóa chất tinh khiết của Merck; dung dịch làm việc của ion Cd²⁺, In³⁺ và Pb²⁺ được pha từ dung dịch chuẩn gốc có nồng độ 1000 ppm sử dụng cho AAS.

- Nước cất dùng để pha chế hóa chất và rửa dụng cụ là nước cất hai lần, siêu sạch.

2.2. Chuẩn bị điện cực làm việc Bi₂O₃-CNTPE

Trộn đều ống nanocarbon, dầu parafin và Bi₂O₃ theo tỷ lệ ống nanocarbon, Bi₂O₃, dầu parafin là 58:7:35 (tính theo phần trăm về khối lượng) bằng

cối chày mã não. Hỗn hợp vật liệu thu được đem sấy ở 105 °C trong 2 giờ được hỗn hợp vật liệu nhão. Nhồi hỗn hợp nhão thu được vào ống điện cực teflon, phần trên điện cực có gắn chốt kim loại để kết nối với máy cực phổ đa năng làm điện cực làm việc. Mài bóng điện cực trên giấy lọc ẩm, sau đó mài bóng bằng bột Al_2O_3 0,05 μm .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu đường Von-Ampe vòng của Pb^{2+} , In^{3+} , Cd^{2+} trên điện cực $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$

Khi sử dụng điện cực $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$ điện phân dung dịch chứa Pb^{2+} , In^{3+} và Cd^{2+} trong dung dịch đệm axetat 0,1M, pH = 4,5 và KBr 0,1 M bằng phương pháp Von-Ampe vòng (CV) thu được 3 đỉnh pic của Pb^{2+} , In^{3+} , Cd^{2+} lần lượt tại các thế $E_p(\text{Pb}) = -0,499$ V; $E_p(\text{In}) = -0,672$ V; $E_p(\text{Cd}) = -0,773$ V và 1 đỉnh pic của Bi^{3+} tại thế +0,006 V (hình 1); dòng đỉnh hòa tan (I_p) của cả 3 ion tương đối cao chứng tỏ tính điện hóa của Cd^{2+} , In^{3+} và Pb^{2+} trên điện cực $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$ là rất tốt và có thể sử dụng điện cực này để phân tích đồng thời Pb^{2+} , In^{3+} và Cd^{2+} trong dung dịch.

Các điều kiện thực nghiệm (ĐKTN): Thế điện phân (E_{dep}): -1,2 V; thời gian điện phân (t_{dep}): 60 s; tốc độ quét thế (v): 15 mV/s; khoảng quét thế (E_{range}): -1,3÷+0,3 V; tốc độ quay điện cực (ω): 2000 vòng/phút; thời gian sục khí nitơ: 120 s; thời gian nghỉ (t_{rest}): 20 s; thế làm sạch là +0,3 V trong 60 s.

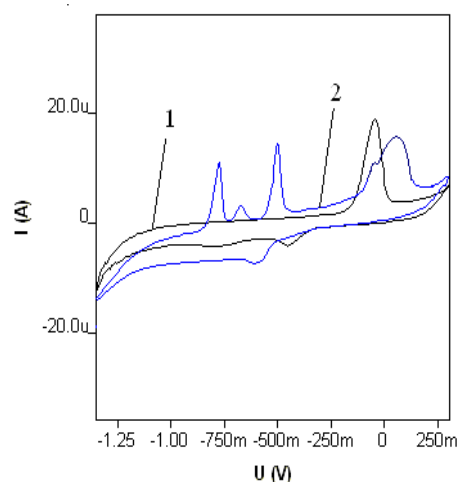
3.2. Nghiên cứu điều kiện ghi đo

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thế điện phân (E_{dep}) đến I_p cho thấy khi tăng thế điện phân làm giàu từ -0,9 V đến -1,4 V thì dòng đỉnh hòa tan của Pb, Cd và In thay đổi đáng kể. Tuy nhiên, khi điện phân từ -0,9 V đến -1,1 V, đỉnh pic thấp; khi điện phân làm giàu ở thế âm hơn -1,2 V có thể có các ion kim loại khác cũng bị khử trên bề mặt điện cực làm việc. Vì vậy, chúng tôi chọn $E_{\text{dep}} = -1,2$ V cho những nghiên cứu tiếp theo.

Khi thay đổi thời gian điện phân làm giàu (t_{dep}) từ 30÷300 s thì I_p của Pb tăng dần theo thời gian điện phân do thời gian điện phân càng lâu thì lượng chất được tích lũy trên bề mặt điện cực càng lớn. Tuy nhiên, khi tăng t_{dep} có thể làm tích lũy thêm các kim loại cản trở như Zn, Cu Mặt khác, tại thời gian điện phân từ 60 s đến 120 s, khi tiến hành đo lặp lại 5 lần, phép đo có độ lặp lại tốt, I_p tương đối cao và cân đối nên chúng tôi lựa chọn $t_{\text{dep}} = 60$ s đến 120 s là thích hợp. Trong các nghiên cứu tiếp theo chúng tôi điện phân trong thời gian 60 s.

Khi khảo sát ảnh hưởng của tốc độ quét thế đến I_p chúng tôi thấy tại tốc độ quét thế 0,015 V/s, pic có hình dạng cân đối, đường nền thấp, đỉnh pic cao, độ lặp lại cao nên chúng tôi chọn tốc độ quét thế thích hợp là 0,015 V/s.

Các điều kiện ghi đo thích hợp khác khi ghi đo dung dịch chứa Pb^{2+} , Cd^{2+} và In^{3+} trong dung dịch đệm axetat 0,1M, pH = 4,5 và KBr 0,1 M bao gồm: $E_{\text{range}} = -1,2$ V đến +0,3 V; thế làm sạch: +0,3 V trong 60 s; $t_{\text{rest}} = 20$ s; biên độ xung: 0,03 V; thời gian tạo xung: 0,04 s; $\omega = 2000$ vòng/phút và thời gian sục khí nitơ đuổi oxy: 120 s.



Hình 1: Phổ đồ ghi đo tín hiệu I_p của Pb, In và Cd bằng phương pháp CV

(1). Nền đệm axetat và KBr 0,1 M, pH = 4,5,
(2). Nền đệm axetat và KBr 0,1 M, pH = 4,5 và $[\text{Pb}^{2+}] = 0,24 \times 10^{-6}$ M, $[\text{Cd}^{2+}] = 0,45 \times 10^{-6}$ M, $[\text{In}^{3+}] = 0,87 \times 10^{-6}$ M

3.3. Ảnh hưởng lẫn nhau giữa ba ion nghiên cứu

Cố định nồng độ của một ion, thêm dần lượng chính xác 2 ion nghiên cứu còn lại vào dung dịch và ghi đo đường ASV. Kết quả cho thấy:

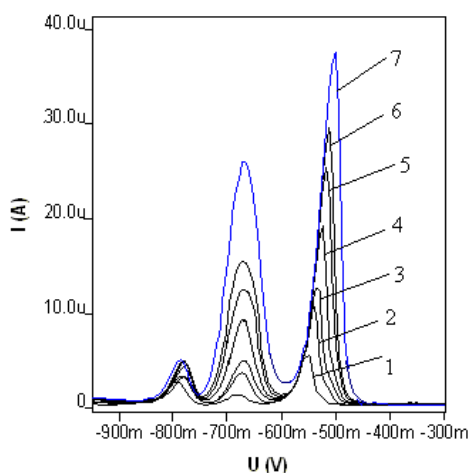
- Khi cố định nồng độ $[\text{Pb}^{2+}] = 6$ ppb, tăng dần nồng độ Cd, In thì nếu $[\text{Cd}^{2+}]$, $[\text{In}^{3+}]$ nhỏ hơn 45 ppb thì hoàn toàn có thể định lượng được đồng thời cả 3 ion, khi tỉ lệ $[\text{Cd}^{2+}]$, $[\text{In}^{3+}]$ lớn hơn 45 ppb thì pic của Cd bị chèn nên không định lượng chính xác được Cd.

- Khi cố định nồng độ của $[\text{Cd}^{2+}] = 5$ ppb, tăng dần nồng độ In, Pb (hình 2a) thì nếu $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{In}^{3+}]$ nhỏ hơn 150 ppb thì hoàn toàn có thể định lượng chính xác đồng thời cả 3 ion, khi $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{In}^{3+}]$ lớn hơn 150 ppb thì không định lượng được chính xác In.

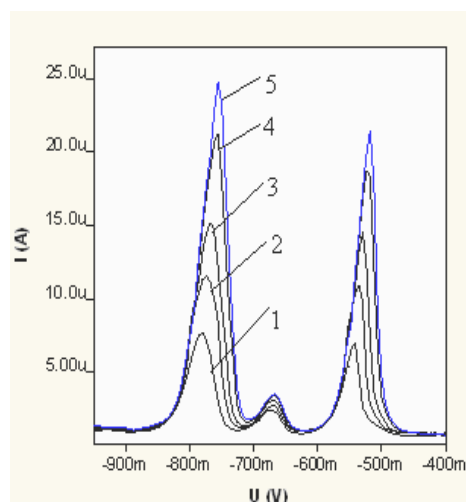
- Khi cố định nồng độ của $[\text{In}^{3+}] = 12$ ppb, thêm dần lượng chính xác Cd, Pb (hình 2b), nếu $[\text{Cd}^{2+}]$, $[\text{Pb}^{2+}]$ nhỏ hơn 70 ppb thì hoàn toàn có thể định lượng chính xác được cả 3 ion, khi $[\text{Cd}^{2+}]$, $[\text{Pb}^{2+}]$ lớn hơn hoặc bằng 100 ppb, có sự chen lấn pic của Cd và In nên không định lượng được Cd, In.

3.4. Khoảng tuyến tính, độ lặp lại, độ nhạy, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

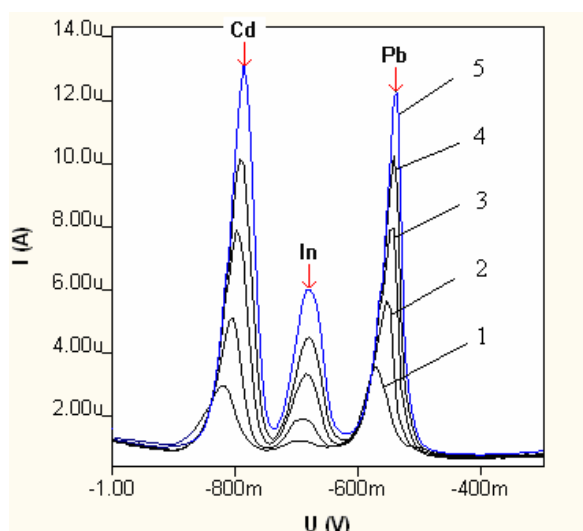
Khoảng tuyến tính: Khi ghi đo phổ đồ DP-ASV xác định khoảng tuyến tính của Pb, In và Cd (hình 3a) cho kết quả khoảng tuyến tính rất rộng: $1,21 \times 10^{-8} \div 4,83 \times 10^{-8}$ M (đối với Pb); $5,22 \times 10^{-8} \div 12,17 \times 10^{-8}$ M (đối với In); $2,23 \times 10^{-8} \div 8,93 \times 10^{-8}$ M (đối với Cd). Xây dựng đường chuẩn trong các khoảng tuyến tính này được phương trình đường chuẩn của 3 ion: Pb: $y = 2,325x - 0,326$ với $R^2 = 0,995$; In: $y = 0,615x - 3,117$ với $R^2 = 0,993$; Cd: $y = 1,418x - 1,212$ với $R^2 = 0,997$ (hình 3b, 3c, 3d).



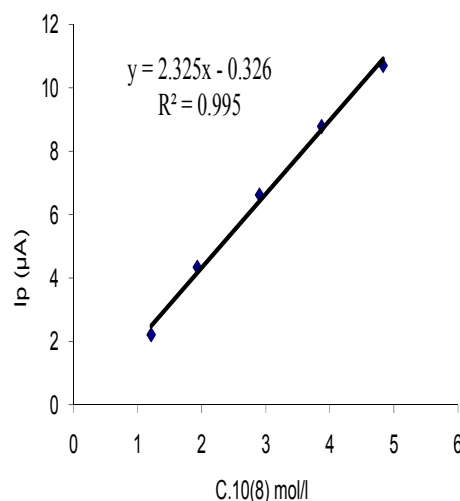
Hình 2a: Phổ đồ DP-ASV của Pb, Cd và In (Cố định $[Cd^{2+}] = 5$ ppb; $[Pb^{2+}]$; $[In^{3+}]$ lần lượt là (1). 5 ppb, (2). 10 ppb, (3) - 20 ppb, (4). 40 ppb, (5). 70 ppb, (6). 100 ppb, (7). 150 ppb)



Hình 2b: Phổ đồ DP-ASV của Pb, Cd và In (Cố định $[In^{3+}] = 12$ ppb; $[Pb^{2+}]$; $[Cd^{2+}]$ lần lượt là (1). 5 ppb, (2). 10 ppb, (3). 20 ppb, (4). 40 ppb, (5). 50 ppb)



Hình 3a: Phổ đồ DP-ASV ghi đo xác định khoảng tuyến tính của Pb, In và Cd ((1) $[Cd^{2+}] = [Pb^{2+}] = 2,5$ ppb và $[In^{3+}] = 6$ ppb; (2) $[Cd^{2+}] = [Pb^{2+}] = 4$ ppb và $[In^{3+}] = 8$ ppb; (3) $[Cd^{2+}] = [Pb^{2+}] = 6$ ppb và $[In^{3+}] = 10$ ppb; (4) $[Cd^{2+}] = [Pb^{2+}] = 8$ ppb và $[In^{3+}] = 12$ ppb; (5) $[Cd^{2+}] = [Pb^{2+}] = 10$ ppb và $[In^{3+}] = 14$ ppb)

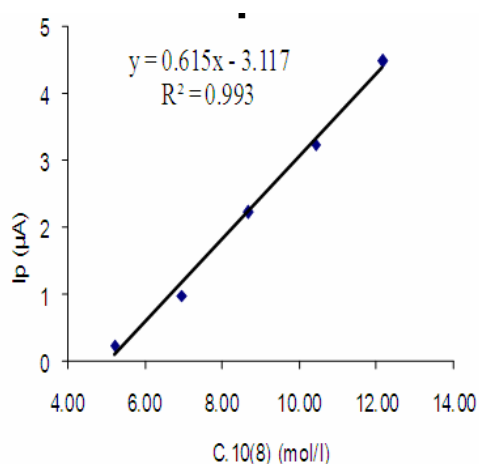


Hình 3b: Đường chuẩn xác định Pb

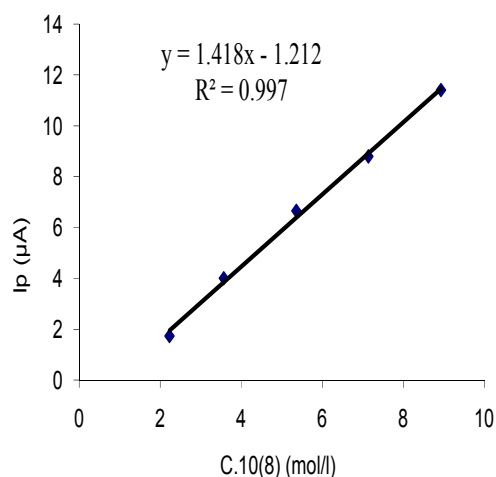
Độ lặp lại: Tiến hành ghi đo lặp lại 10 lần dung dịch chứa đồng thời $[Pb^{2+}] = 1,45 \times 10^{-8}$ M; $[In^{3+}] = 6,09 \times 10^{-8}$ M; $[Cd^{2+}] = 2,68 \times 10^{-8}$ M thu được $RSD_{Pb} = 1,93$ %; $RSD_{In} = 3,54$ %; $RSD_{Cd} = 1,72$ %.

Độ nhạy của phương pháp tương đối trong khoảng từ $0,88 \div 1,14$ $\mu A/ppb$ (đối với Pb); $0,04 \div 0,32$ $\mu A/ppb$ (đối với In); $0,69 \div 1,14$ $\mu A/ppb$ (đối với Cd).

Giới hạn phát hiện (LOD) của phương pháp xác định theo quy tắc 3σ là $LOD_{Pb} = 0,83 \times 10^{-9}$ M; $LOD_{In} = 6,47 \times 10^{-9}$ M; $LOD_{Cd} = 1,38 \times 10^{-9}$ M; giới hạn định lượng (LOQ) là: $LOQ_{Pb} = 2,78 \times 10^{-9}$ M; $LOQ_{In} = 2,15 \times 10^{-8}$ M; $LOQ_{Cd} = 4,60 \times 10^{-9}$ M.



Hình 3c: Đường chuẩn xác định In



Hình 3d: Đường chuẩn xác định Cd

3.5. Phân tích mẫu thật

Sử dụng điện cực $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$ để phân tích hàm lượng Pb, Cd và In trong mẫu nước thải khu Công nghiệp Yên Phong, huyện Yên Phong, tỉnh Bắc Ninh theo phương pháp DP-ASV nghiên cứu được.

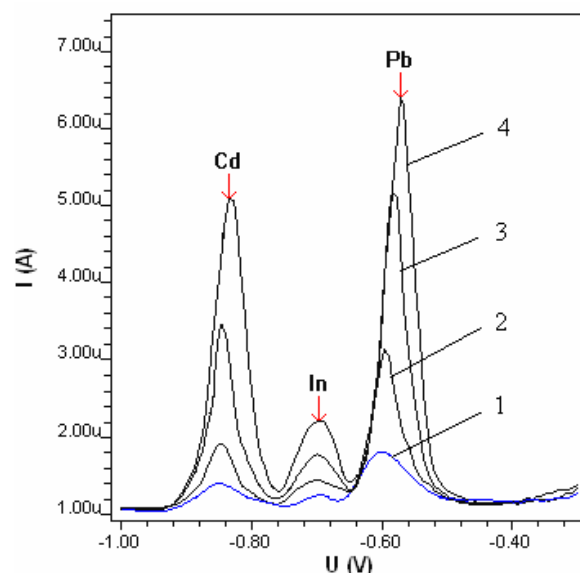
Mẫu được lấy từ ngày 16/2/2014 đến ngày 26/3/2014. Mẫu sau khi lấy được xử lý sơ bộ bằng dung dịch axit HNO_3 đặc tới pH = 1, sau đó được mang về phòng phân tích, xử lý và lọc. Dung dịch lọc thu được tiến hành cô 5 lần sau đó phân tích hàm lượng Cd, Pb, In trên thiết bị phân tích cực phổ 797 VA Computrace của Metrohm với nền và các điều kiện thích hợp đã được khảo sát theo phương pháp thêm chuẩn. Trong số 5 mẫu có 4 mẫu có Cd (hàm lượng từ $1,27 \text{ ppb} \div 3,25 \text{ ppb}$), 1 mẫu có hàm lượng Cd nhỏ hơn giới hạn phát hiện (GHPH); 2 mẫu có In (hàm lượng từ $0,83 \div 0,98 \text{ ppb}$), 3 mẫu có hàm lượng In nhỏ hơn giới hạn phát hiện (GHPH) và cả 5 mẫu đều có Pb (hàm lượng từ $2,76 \div 14,39 \text{ ppb}$). Phổ đồ thu được thể hiện ở hình 4.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu các điều kiện thực nghiệm để xây dựng quy trình phân tích hàm lượng Pb^{2+} , In^{3+} và Cd^{2+} bằng phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực paste ống nano carbon biến tính bằng Bi_2O_3 ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$). Các điều kiện thực nghiệm tối ưu bao gồm: nền axetat 0,1 M, pH = 4,5 và KBr 0,1 M; thế điện phân làm giàu -1,2 V; thời gian điện phân làm giàu 60 s; biên độ xung 30 mV; tốc độ quét thế 0,015 V/s; tốc độ quay điện cực 2000 vòng/phút.

Điện cực ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNTPE}$) đã được nghiên cứu sử dụng để định lượng ba kim loại nghiên cứu trong khoảng tuyến tính tương đối rộng $1,21 \times 10^{-8} \div 4,83 \times 10^{-8} \text{ M}$ (đối với Pb); $5,22 \times 10^{-8} \text{ M} \div 12,17 \times 10^{-8} \text{ M}$ (đối với In); $2,23 \times 10^{-8} \text{ M} \div 8,93 \times 10^{-8} \text{ M}$ (đối với

Cd), độ lặp lại tốt, giới hạn phát hiện thấp ($\text{LOD}_{\text{Pb}} = 0,83 \times 10^{-9} \text{ M}$; $\text{LOD}_{\text{In}} = 6,47 \times 10^{-9} \text{ M}$; $\text{LOD}_{\text{Cd}} = 1,38 \times 10^{-9} \text{ M}$). Điện cực được ứng dụng để phân tích hàm lượng Pb, In và Cd trong mẫu nước cho kết quả tốt.



Hình 4: Phổ đồ ghi đo DP-ASV phân tích mẫu thật (1): đo mẫu; (2), (3), (4): đo thêm chuẩn

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cao Văn Hoàng. Nghiên cứu chế tạo điện cực màng bitmut trên nền paste nano carbon để xác định đồng thời cadimi, indi và chì trong nước tự nhiên bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan, Luận án tiến sĩ hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (2012).
2. J. A. Da-Col, S. M. A. Domene, E. R. Pereira-Filho. Fast determination of Cd, Fe, Pb, and Zn in food using AAS, Food Analytical Methods, 2, 110-115 (2009).
3. H. Lachas, R. Richaud, A. A. Herod, D. R. Dugwell, R. Kandiyoti, K. E. Jarvis. Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-

- MS applied to milligram sample sizes*, Analyst, **124**, 177-184 (1999).
4. B. Mikula, B. Puzio. *Determination of trace metals by ICP-OES in plant materials after preconcentration of 1,10-phenanthroline complexes on activated carbon*, Talanta, **71**, 136-140 (2007).
 5. R. Ouyang, Z. Zhu, C. E. Tatum, J. Q. Chambers, Zi-Ling Xue. *Simultaneous stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) using a bimetallic Hg-Bi/single-walled carbon nanotubes composite electrode*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **656**, 78-84 (2011).
 6. A. Charalambous, A. Economou. *A study on the utility of bismuth-film electrodes for the determination of In(III) in the presence of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry*, Analytica Chimica Acta, **547**, 53-58 (2005).

Liên hệ: **Nguyễn Thị Thu Phương**

Khoa Công nghệ Hóa học

Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

Phường Minh Khai, Quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội

Email: thuphuongdhn@yahoo.com.

