

## ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ ION CẢN TRỞ VÀ ĐỘ TIN CẬY CỦA PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN ANOT XUNG VI PHÂN DÙNG ĐIỆN CỰC KIM CƯƠNG PHA TẠP BO PHỦ MÀNG VÀNG ĐỂ ĐỊNH LƯỢNG ASENIT

Lê Thị Kim Dung<sup>1,2\*</sup>, Đặng Văn Khánh<sup>3</sup>, Hoàng Thái Long<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế

<sup>2</sup>Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

<sup>3</sup>Trung tâm Kiểm nghiệm Thuốc, Mỹ phẩm, Thực phẩm Thừa Thiên Huế

\*Email: ltkdung.cb@huemed-univ.edu.vn

Ngày nhận bài: 31/8/2020; ngày hoàn thành phản biện: 30/9/2020; ngày duyệt đăng: 15/4/2021

### TÓM TẮT

Điện cực kim cương pha tạp bo phủ màng vàng, chế tạo bằng kỹ thuật *ex situ* kết hợp *in situ* (AuFE/BDD *ex-in situ*) được dùng với phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân để xác định vết As(III) trong dung dịch chứa HCl 0,7 M, axit ascorbic 0,3 mM và Au(III) 2 mg/L. Ảnh hưởng cản trở của một số ion thường gặp trong nước dưới đất và một số ion khác đến dòng đỉnh hòa tan của arsen đã được khảo sát, bao gồm Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cu<sup>2+</sup> và As(V). Khi sử dụng AuFE/BDD *ex-in situ*, ở thế điện phân làm giàu -200 mV, thời gian điện phân làm giàu 90 s và các thông số thích hợp khác, phương pháp có giới hạn phát hiện thấp (0,1 µg/L), độ lặp lại tốt (RSD = 5,8 %, n = 20, As(III) 5 µg/L), khoảng tuyến tính rộng (0,4–80 µg/L).

**Từ khóa:** arsen, arsenit, điện cực kim cương pha tạp bo, màng vàng, von-ampe hòa tan anot.

### 1. MỞ ĐẦU

Phơi nhiễm với arsen trong nước ăn uống có thể gây hại lâu dài cho sức khỏe con người. Độc tính của các dạng arsen trong nước tự nhiên được xếp theo thứ tự: AsH<sub>3</sub> > As(III) > As(V) > CH<sub>3</sub>AsO(OH)<sub>2</sub> (MMA) > (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsOOH (DMA). As(III) độc hơn khoảng 50 lần so với As(V) và hơn hàng trăm lần so với MMA hay DMA [7]. Do arsen có độc tính cao đối với con người, giới hạn nồng độ tối đa của arsen trong nước uống là 10 µg/L theo quy định của Tổ chức Y tế Thế giới [15]. Hiện nay, có nhiều công trình nghiên cứu áp dụng phương pháp von-ampe hòa tan anot(ASV) để xác định

dạng asen vô cơ trong nước. So sánh với các phương pháp khác thường sử dụng (như quang phổ hấp thụ nguyên tử; sắc ký lỏng hiệu năng cao kết hợp khối phổ - cặp cảm ứng plasma...) phương pháp ASV có ưu điểm là có thể phân tích được asen với độ nhạy, giới hạn phát hiện tương đương với các phương pháp phổ và sắc ký, nhưng có quy trình phân tích đơn giản, không phải làm giàu mẫu, chi phí phân tích thấp, do sử dụng các thiết bị rẻ tiền hơn các thiết bị phân tích phổ, sắc ký; có thể kết hợp với các thiết bị điện hóa cầm tay để phân tích tại hiện trường. Vì vậy, phương pháp von-ampe hòa tan rất thích hợp để áp dụng cho các phòng thí nghiệm ở Việt Nam.

Vàng được xem là vật liệu tốt nhất để chế tạo điện cực để định lượng asen bằng các phương pháp ASV, do kim loại này có thể tạo hợp chất liên kim loại (intermetallic compound) với asen có công thức chung là  $Au_xAs_y$  ( $x = 1-3$  và  $y = 2-6$ ) [14] làm tăng hiệu quả của quá trình điện phân và do đó tăng độ nhạy của việc định lượng asen. Kim cương pha tạp bo là loại vật liệu cacbon mới được sử dụng để chế tạo điện cực với những ưu điểm vượt trội như: trơ về mặt hóa học, bền cơ học, dòng nền thấp, cửa sổ thế làm việc rộng, ... [9]. Nghiên cứu này, trình bày kết quả khảo sát ảnh hưởng của một số ion cản trở thường có mặt trong nước dưới đất và đánh giá độ tin cậy của phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV) để xác định asen(III), dùng điện cực màng vàng trên nền điện cực kim cương pha tạp bo (AuFE/BDD) chế tạo bằng kỹ thuật tạo màng *ex situ* và *ex situ* kết hợp *in situ*.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất và dụng cụ

Các dung dịch chuẩn As(III) được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn gốc As(III) 1000 mg/L được pha từ  $As_2O_3$  tinh thể (EQP Panreac, Tây Ban Nha). Dung dịch axit ascorbic được chuẩn bị từ axit ascorbic tinh thể (tinh khiết phân tích, Merck). Các loại thuốc thử khác đều được pha chế từ hóa chất tinh khiết dùng cho phân tích (Merck). Dùng nước cất khử ion (gọi tắt là nước cất) để pha chế hóa chất. Các thí nghiệm được tiến hành trên thiết bị 797 VA Computrace (Metrohm) với hệ 3 điện cực: điện cực kim cương pha tạp bo (D-328-SA, Windsor Scientific Ltd., Anh) phủ vàng; điện cực so sánh: Ag/AgCl/KCl 3M và điện cực phụ trợ Pt.

### 2.2. Tiến hành

– *Hoạt hóa điện cực kim cương pha tạp bo (BDD)*: Điện cực BDD được rửa bằng nước cất và hoạt hóa trong HCl 1 M bằng cách quét thế 5 vòng từ -1,5 V đến +1,5 V, tốc độ quét thế 20 mV/s, sau đó giữ thế +1,5 V trong 1 phút. Lấy BDD ra khỏi bình điện phân, rửa cẩn thận bằng nước cất 2 lần.

– *Chuẩn bị điện cực BDD phủ màng vàng bằng kỹ thuật ex situ (AuFE/BDD ex situ)*: lắp điện cực BDD đã làm sạch vào máy phân tích điện hóa, tiến hành điện phân tạo

màng trong dung dịch Au(III) 5 mM chứa HCl 2 M ở -100 mV trong 120 s. Trong quá trình điện phân không quay điện cực. Kết thúc quá trình điện phân tạo màng vàng, tiến hành làm sạch điện cực ở +500 mV trong 30 s. Điện cực AuFE/BDD thu được có màu vàng sáng bóng. Lấy điện cực ra khỏi dung dịch điện phân, tia rửa cẩn thận bằng nước cất. AuFE/BDD được chuẩn bị ngay trước mỗi thí nghiệm, không để bề mặt điện cực khô trong không khí. Sau khi kết thúc một loạt các phép đo trên cùng một AuFE/BDD, ta lấy điện cực ra khỏi máy điện hóa và dùng bông cotton mềm để lau sạch lớp vàng trên bề mặt điện cực, rồi lặp lại quá trình chuẩn bị như trên.

– *Điện cực BDD phủ màng vàng bằng kỹ thuật ex situ kết hợp in situ (AuFE/BDD ex-in situ)*: Giữa các lần đo liên tiếp trên một điện cực AuFE/BDD *ex situ*, vi cấu trúc của màng vàng điện cực có thể bị biến đổi, làm giảm độ lặp lại của kết quả ghi dòng đỉnh hòa tan ( $I_p$ ). Để khắc phục hiện tượng này, một lượng nhỏ Au(III) được thêm vào dung dịch phân tích, sau mỗi phép đo, trong giai đoạn điện phân làm giàu ở thế  $E_{dep} = -200$  mV, một phần nhỏ Au kim loại sẽ được tích tụ và làm mới bề mặt AuFE/BDD *ex situ*. Kiểu điện cực làm việc được tạo thành theo kỹ thuật này được gọi là điện cực AuFE/BDD *ex-in situ*.

– *Ghi đường von-ampe hòa tan*

Kết quả các thí nghiệm đã công bố trước đây của chúng tôi [2] cho thấy có thể ghi được tín hiệu hòa tan ( $I_p$ ) của asen trong phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân khi sử dụng điện cực AuFE/BDD *ex-in situ*. Để thu được tín hiệu hòa tan của asen tốt, dung dịch phân tích As(III) cần chứa HCl 0,7 M, Au(III) 2 mg/L và axit ascorbic (AA) 0,3 mM. Quá trình điện phân làm giàu được thực hiện ở thế  $E_{dep} = -200$  mV trong thời gian  $t_{dep} = 90$  s với tốc độ quay điện cực  $\omega = 2000$  rpm. Các thông số kỹ thuật von-ampe xung vi phân thích hợp để ghi được  $I_p$  của asen nhạy và lặp lại bao gồm: biên độ xung  $U_{amp} = 50$  mV; bước thế  $U_{step} = 6$  mV; thời gian mỗi bước thế  $t_{step} = 300$  ms và tốc độ quét thế  $v = 20$  mV/s.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của các ion cản trở

Một số ion cản trở có trong mẫu có thể ảnh hưởng đến dòng đỉnh hòa tan  $I_p$  của asen và do đó có thể ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Ảnh hưởng của một số ion thường có trong nước dưới đất (là loại nước tự nhiên thường có nguy cơ nhiễm asen) và một số ion khác đã được khảo sát, bao gồm  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cu^{2+}$  và As(V). Ảnh hưởng của ion  $Cu^{2+}$  được đánh giá do đồng bị tích tụ trên bề mặt điện cực AuFE/BDD trong giai đoạn điện phân làm giàu và tạo hợp chất liên kim loại với asen [11], có thể ảnh hưởng đến quá trình làm giàu asen; Sự có mặt của Cu(II) trong dung dịch phân tích có thể gây chồng lấn, biến dạng đỉnh hòa tan asen [4]. Asen(III) trong

nước rất dễ bị oxy hóa thành dạng asen(V), ảnh hưởng của ion này đến kết quả định lượng cũng được khảo sát.

Đối với ion clorua, Arnold [1] và Sun [10] cho rằng, As(III) tồn tại trong dung dịch chứa Cl<sup>-</sup> ở các dạng khác nhau, trong đó các dạng As(OH)<sub>2</sub>Cl và As(OH)Cl<sub>2</sub> được xem là tác nhân vận chuyển điện tử trên bề mặt điện cực; khi nồng độ Cl<sup>-</sup> tăng thì nồng độ các tác nhân này cũng tăng, làm tăng hiệu quả của quá trình làm giàu asen; làm tăng hiệu quả của quá trình làm giàu asen. Vì vậy, với nồng độ Cl<sup>-</sup> thấp trong nước dưới đất (≤ 250 mg/L [1]) so với trong thành phần nền (HCl 0,7 M), ảnh hưởng của Cl<sup>-</sup> có thể sẽ không đáng kể.

Dung dịch As(III) 5 µg/L chứa HCl 0,7 M, Au(III) 2 mg/L và AA 0,3 mM chứa mỗi chất cản trở được thêm vào với nồng độ tăng dần đã được chuẩn bị để thực hiện thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng.

Đánh giá ảnh hưởng của chất cản trở thông qua độ lệch tương đối  $\Delta I_p$  khi có ( $I_p^*$ ) và không có ( $I_p^0$ ) chất cản trở trong dung dịch phân tích theo công thức (1):

$$\Delta I_p = \frac{I_p^* - I_p^0}{I_p^0} \times 100 \% \quad (1)$$

Khi  $|\Delta I_p|$  nhỏ hơn hoặc bằng ½ độ lệch chuẩn tương đối tính theo hàm Horwitz ( $RSD_{Horwitz}$ ) thì ảnh hưởng của chất cản trở được xem là không đáng kể [6]. Với  $C_{As(III)} = 5 \mu\text{g/L}$ , ½  $RSD_H$  tính được là 17,8 %. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong Bảng 1.

**Bảng 1.** Nồng độ của chất cản trở bắt đầu ảnh hưởng đến  $I_p$  của dung dịch As(III) 5 µg/L.

Chất cản trở	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	As(V)*	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Nồng độ tối đa đã thí nghiệm (mg/L)	500	2,0	2,0	0,04	0,5	500	500
Nồng độ bắt đầu gây ảnh hưởng đáng kể (mg/L)	–	–	1,0	0,03	–	300	–
$ \Delta I_p $ (%)	–	–	19,9	25,4	–	19,5	–

(\*): As(V) ở dạng AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; (–): Ảnh hưởng cản trở không đáng kể ( $|\Delta I_p| < 17,8 \%$ ).

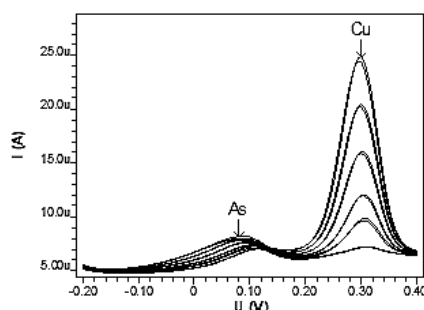
Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): Dung dịch phân tích chứa As(III) 5 µg/L; HCl 0,7 M; Au(III) 2 mg/L; AA 0,3 mM;  $E_{dep} = -200 \text{ mV}$ ;  $t_{dep} = 90 \text{ s}$ ;  $\omega = 2000 \text{ rpm}$ .  $U_{amp} = 50 \text{ mV}$ ;  $U_{step} = 6 \text{ mV}$ ;  $t_{step} = 300 \text{ ms}$  và  $v = 20 \text{ mV/s}$ . Nồng độ của từng ion cản trở trong các thí nghiệm được thay đổi từ 0 đến mức nồng độ tối đa.

Trừ trường hợp Fe<sup>2+</sup> làm suy giảm nhẹ tín hiệu DP-ASV của asen khi có mặt trong mẫu, tất cả các chất ảnh hưởng đã khảo sát còn lại đều làm tăng  $I_p$  của asen ở các mức độ khác nhau.

Ion  $\text{Fe}^{3+}$  ảnh hưởng làm tăng đáng kể  $I_p$  của asen ở nồng độ từ 2 mg/L ( $\geq 400$  lần nồng độ của As(III)). Trong nước mặt và nước dưới đất nồng độ của sắt tổng thường ở trong khoảng 3 đến 4 mg/L [8]. Ion  $\text{SO}_4^{2-}$  bắt đầu ảnh hưởng đến  $I_p$  của asen ở mức nồng độ 500 mg/L ( $\geq 10^5$  lần nồng độ của As(III)), ion này thường gặp trong nước dưới đất ở mức nồng độ từ 0 đến 500 mg/L [16]. Mặc dù các ion  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{SO}_4^{2-}$  có ảnh hưởng làm tăng  $I_p$  của asen, nhưng điều này không đáng lo ngại vì đối với mỗi mẫu phân tích thì nồng độ của sắt và sulfat là cố định và chất phân tích thường được định lượng bằng phương pháp thêm chuẩn để loại bỏ ảnh hưởng của thành phần nền.

Điều đáng chú ý là sự có mặt của ion As(V) trong dung dịch đến nồng độ 500  $\mu\text{g/L}$  (gấp 100 lần nồng độ của As(III)), cũng không gây ảnh hưởng đáng kể đến kết quả ghi  $I_p$  của As(III) (Bảng 1). Như vậy, hoàn toàn có thể phân tích riêng được As(III) trong mẫu nước có chứa đồng thời cả As(III) và As(V).

Khi tăng dần nồng độ của  $\text{Cu}^{2+}$  từ 5 đến 40  $\mu\text{g/L}$ , cường độ dòng đỉnh hòa tan của asen tăng (Hình 1). Ở nồng độ 30  $\mu\text{g/L}$  (gấp 6 lần nồng độ As(III)),  $\text{Cu}^{2+}$  đã bắt đầu làm tăng đáng kể  $I_p$  của asen. So với ảnh hưởng của các ion khác đã trình bày ở trên, ảnh hưởng đến  $I_p$  của asen xuất hiện ở nồng độ của  $\text{Cu}^{2+}$  nhỏ hơn nhiều. Tuy vậy, ảnh hưởng của ion này cũng không đáng lo ngại, vì thông thường  $\text{Cu}^{2+}$  có mặt trong nước dưới đất ở mức nồng độ ( $< 0,01$  mg/L [16]) thấp hơn nồng độ bắt đầu gây ảnh hưởng quan sát được trong thí nghiệm. Ngoài ra, khi tăng nồng độ của  $\text{Cu}^{2+}$  thì đỉnh hòa tan của asen dịch dần về phía âm, trong lúc đỉnh hòa tan của  $\text{Cu}^{2+}$  không thay đổi (Hình 1).



Hình 1. Ảnh hưởng của Cu(II) đến  $I_p$  của asen.

ĐKTN: Nồng độ của  $\text{Cu}^{2+}$  tăng từ 0 đến 40  $\mu\text{g/L}$ . Các ĐKTN khác như ở bảng 1.

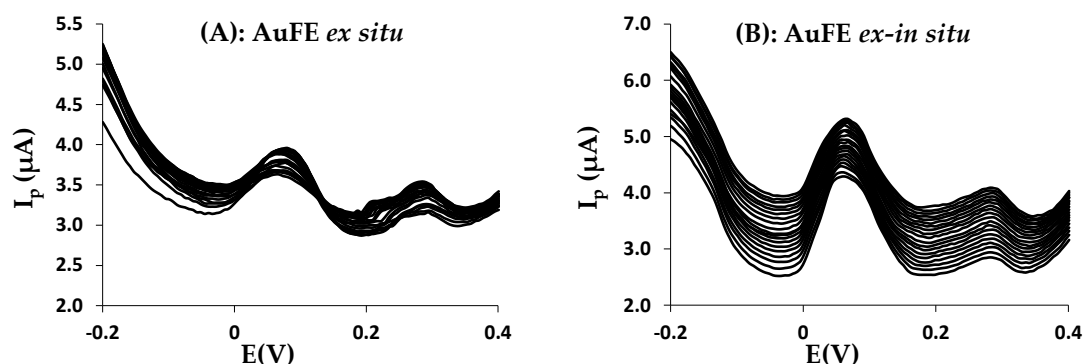
### 3.2. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp

Để có thể sử dụng điện cực AuFE/BDD vào mục đích phân tích mẫu thực tế, cần phải đánh giá độ tin cậy của phương pháp. Độ lặp lại, khoảng tuyến tính, độ nhạy, giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp DP-ASV để định lượng As(III) đã được đánh giá đối với 2 kỹ thuật chế tạo điện cực khác nhau, AuFE/BDD *ex situ* và AuFE/BDD *ex-in situ*.

### 3.2.1. Độ lặp lại

Với các điều kiện thích hợp đã khảo sát, độ lặp lại của phương pháp tương ứng mỗi loại điện cực (AuFE/BDD *ex situ* và AuFE/BDD *ex-in situ*) được đánh giá bằng cách tiến hành ghi  $I_p$  của dung dịch chuẩn phòng thí nghiệm chứa As(III) 5  $\mu\text{g/L}$ , lặp lại 20 lần. Độ lặp lại được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối RSD của 20 kết quả đo được.

Hình 2 cho thấy độ lặp lại của  $I_p$  ghi trên AuFE/BDD *ex-in situ* rất tốt (RSD = 5,8 %) và tốt hơn nhiều độ lặp lại của  $I_p$  ghi trên AuFE/BDD *ex situ* (RSD = 32,8 %). Tuy có độ lặp lại trên cùng một điện cực AuFE/BDD *ex-in situ* là rất tốt, nhưng độ hồi phục của kết quả (đo lặp lại trên các màng khác nhau) thường không cao. Đây chính là nhược điểm cơ bản và khó khắc phục của điện cực rắn hoặc điện cực màng trong phương pháp phân tích điện hóa nói chung [9].



**Hình 2.** Các đường von-ampe hòa tan của dung dịch As(III) 5  $\mu\text{g/L}$  đo lặp lại trên 2 loại điện cực, (A): AuFE/BDD *ex situ* và (B): AuFE/BDD *ex-in situ*.

*ĐKTN:* Dung dịch phân tích chứa As(III) 5  $\mu\text{g/L}$ ; HCl 0,7 M; AA 0,3 mM; Au(III) 2 mg/L (thí nghiệm B); Các ĐKTN khác như ở bảng 1.

### 3.2.2. Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ)

Áp dụng “quy tắc  $3\sigma$ ” và dựa vào phương trình hồi quy tuyến tính [10] để xác định giới hạn phát hiện của phương pháp khi sử dụng 2 kiểu điện cực khác nhau: AuFE/BDD *ex situ* và AuFE/BDD *ex-in situ*. Chuẩn bị các dung dịch nghiên cứu chứa As(III) với nồng độ lần lượt là 1, 2, 3, 4, 5  $\mu\text{g/L}$ , HCl 0,7 M và AA 0,3 mM. Sau đó tiến hành ghi  $I_p$  của asen trên hai loại điện cực khác nhau (với trường hợp AuFE/BDD *ex-in situ*, dung dịch nghiên cứu có thêm Au(III) 2 mg/L), thời gian điện phân làm giàu là 90 s.

Phương trình hồi quy tuyến tính cần thiết lập để tính toán giới hạn phát hiện và độ nhạy có dạng:  $I_p = a + b.C_{\text{As(III)}}$ , trong đó, b chính là độ nhạy. LOD, LOQ và các đại lượng thống kê được tính toán và trình bày trong Bảng 2.

**Bảng 2.** Các giá trị  $b$ ,  $S_y$  (sai số chuẩn), LOD, LOQ, R (hệ số tương quan) tính được đối với phương pháp DP-ASV dùng hai loại điện cực AuFE/BDD *ex situ* và AuFE/BDD *ex-in situ*.

Điện cực làm việc	Độ nhạy $b$ ( $\mu\text{A}/\mu\text{g.L}^{-1}$ )	$S_y$ ( $\mu\text{A}$ )	R	LOD <sup>(*)</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ <sup>(**)</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )
AuFE/BDD <i>ex situ</i>	0,073 $\pm$ 0,004	0,013	0,9903	0,5	1,8
AuFE/BDD <i>ex-in situ</i>	0,225 $\pm$ 0,002	0,009	0,9996	0,1	0,4

(\*):  $LOD = 3.S_y/b$

(\*\*):  $LOD = (3 - 4).LOD$

DKTN: Dung dịch phân tích chứa As(III) 1–5  $\mu\text{g/L}$ ; HCl 0,7 M; Au(III) 2 mg/L (với điện cực AuFE/BDD *ex-in situ*); AA 0,3 mM; Các DKTN khác như ở bảng 1.

Như vậy, với thời gian điện phân làm giàu là 90 s, LOD của phương pháp DP-ASV dùng các loại điện cực AuFE/BDD *ex situ* và AuFE/BDD *ex-in situ* lần lượt là 0,5 và 0,1  $\mu\text{g/L}$ . LOQ của phương pháp DP-ASV sử dụng các loại điện cực AuFE/BDD *ex situ* và AuFE/BDD *ex-in situ* lần lượt là 1,8  $\mu\text{g/L}$  và 0,4  $\mu\text{g/L}$ . Độ nhạy của phương pháp DP-ASV để định lượng arsen khi sử dụng điện cực AuFE/BDD *ex-in situ* (225 nA/ $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) tốt hơn nhiều so với trường hợp dùng AuFE/BDD *ex situ* (73 nA/ $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Điều này có thể giải thích do màng vàng trên điện cực AuFE/BDD *ex-in situ* luôn được bổ sung, làm mới sau mỗi phép đo, nên có quá trình điện phân làm giàu arsen hiệu quả hơn.

Do giới hạn nồng độ tối đa cho phép của arsen trong nước uống là 10  $\mu\text{g/L}$  [15], nên với LOD và LOQ như trên, hoàn toàn có thể sử dụng các phương pháp này để phân tích kiểm tra tình trạng ô nhiễm arsen phục vụ mục đích khai thác, sản xuất nước cấp cho sinh hoạt, ăn uống.

### 3.2.3. Khoảng tuyến tính

Để khảo sát khoảng tuyến tính của phương pháp DP-ASV trên 2 kiểu điện cực khác nhau, tiến hành ghi  $I_p$  của arsen với các dung dịch nghiên cứu có nồng độ As(III) tăng dần từ 0 đến 45  $\mu\text{g/L}$  (với AuFE/BDD *ex situ*) và đến 150  $\mu\text{g/L}$  (với AuFE/BDD *ex-in situ*). Các đường von-ampe thu được được trình bày trên Hình 3.

Kết quả thí nghiệm cho thấy, đối với trường hợp sử dụng điện cực AuFE/BDD *ex situ*, cường độ dòng đỉnh hòa tan của arsen tăng tuyến tính với nồng độ đến mức 20  $\mu\text{g/L}$ , sau đó  $I_p$  tăng chậm dần (Hình 3.A). Khi sử dụng AuFE/BDD *ex-in situ*,  $I_p$  tăng tuyến tính với nồng độ trong một khoảng nồng độ rộng hơn, từ 0 đến 80  $\mu\text{g/L}$ . Ở các nồng độ cao, độ nhạy của phép đo  $I_p$  có thể giảm do một lượng lớn arsen đã tích tụ trên bề mặt điện cực, làm giảm độ dẫn điện, hạn chế cả quá trình làm giàu lẫn quá trình hòa tan anot [5]. Đối với điện cực AuFE/BDD *ex-in situ*, do bề mặt điện cực thường xuyên

được làm mới, tái tạo các trung tâm hoạt động giữa các phép đo, nên độ nhạy ít suy giảm sau các lần đo lặp lại, khoảng tuyến tính do đó sẽ rộng hơn.

Phương trình các đường hồi quy tuyến tính (PT-HQTT,  $y = (a \pm S_a) + (b \pm S_b)x$ ) xác định được bằng phương pháp bình phương tối thiểu và khoảng tuyến tính của phương pháp với 2 loại điện cực đang khảo sát như sau:

AuFE/BDD *ex situ*:

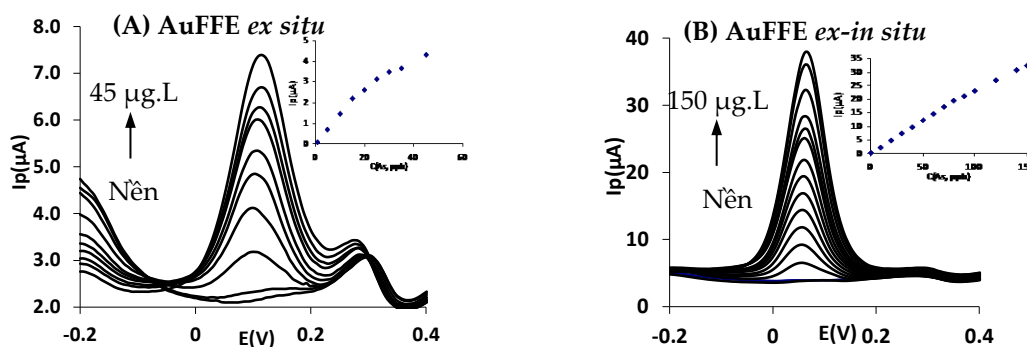
$$\text{PT-HQTT: } I_p = (0,138 \pm 0,008).C_{As(III)} + (0,01 \pm 0,09) \text{ với } R = 0,9955 \text{ và } p < 0,001$$

Khoảng tuyến tính: 1,8–20  $\mu\text{g/L}$

AuFE/BDD *ex-in situ*:

$$\text{PT-HQTT: } I_p = (0,246 \pm 0,001).C_{As(III)} - (0,05 \pm 0,06) \text{ với } R = 0,9999 \text{ và } p < 0,0001$$

Khoảng tuyến tính: 0,4–80  $\mu\text{g/L}$ .



**Hình 3.** Sự phụ thuộc của cường độ dòng đỉnh hòa tan vào các nồng độ asen với điện cực AuFE/BDD *ex situ* (A) và AuFE/BDD *ex-in situ* (B).

DKTN: Dung dịch phân tích chứa As(III); HCl 0,7 M; AA 0,3 mM; Au(III) 2 mg/L (thí nghiệm B); Các DKTN khác như ở bảng 1.

### 3.2.4. Độ đúng

Độ đúng của phương pháp DP-ASV để định lượng As(III) bằng điện cực AuFE/BDD *ex-in situ* được đánh giá bằng cách phân tích mẫu thêm chuẩn và xác định độ thu hồi của phương pháp, Rev(%). Mẫu nước tự nhiên được lấy là nước giếng đào sinh hoạt ở vùng làng Ưu Đìem, xã Phong Hòa, huyện Phong Điền, Thừa Thiên Huế vào tháng 7/2017. Giếng lấy mẫu có độ sâu 5,0 m, mẫu lấy trực tiếp vớt chai nhựa PET sạch, được axit hóa ngay bằng HCl đến pH 1–2, sau đó được vận chuyển ngay về phòng thí nghiệm để phân tích. Mẫu nước được thêm trực tiếp các thành phần nền thích hợp như đã khảo sát. Mẫu nước được xác định nồng độ As(III) và thêm chuẩn ở các nồng độ khác nhau. Độ thu hồi của phương pháp được xác định theo công thức (2):



$$\text{Rev}(\%) = \frac{C_2 - C_1}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Trong đó,  $C_1$ : nồng độ As(III) trong mẫu phân tích được ( $\mu\text{g/L}$ );  $C_2$ : nồng độ As(III) trong mẫu đã được thêm chuẩn phân tích được ( $\mu\text{g/L}$ );  $C_0$ : nồng độ As(III) chuẩn thêm vào mẫu ( $\mu\text{g/L}$ ). Kết quả thí nghiệm được trình bày trong Bảng 3.

**Bảng 3.** Kết quả xác định độ đúng của phương pháp DP-ASV để định lượng As(III) bằng điện cực AuFE/BDD *ex-in* trong nước giếng sinh hoạt ở làng Ưu Điền, xã Phong Hòa, huyện Phong Điền, Thừa Thiên Huế

$C_1$ ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>(*)</sup>	$C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$C_2 \pm S$ ( $\mu\text{g/L}$ ), n = 3	Rev (%)
< LOD	5,0	5,5 $\pm$ 0,6	108
	7,0	7,5 $\pm$ 0,8	106
	10,0	10,1 $\pm$ 1,0	100
	12,0	12,3 $\pm$ 0,5	102

(\*):  $C_1$  chấp nhận bằng LOD

*DKTN*: Mẫu nước giếng thêm hóa chất để có chứa HCl 0,7 M; Au(III) 2 mg/L; AA 0,3 mM và các phần nồng độ thêm của As(III); Các *DKTN* khác như ở bảng 1.

Độ thu hồi ở các nồng độ thêm chuẩn khác nhau đều nằm trong giới hạn cho phép 60-115% ở mức nồng độ của chất phân tích 1-10  $\mu\text{g/L}$  và 80-110% với nồng độ 10  $\mu\text{g/L}$ -10 mg/L của các tổ chức quốc tế [13]. Kết quả kiểm chứng độ đúng qua mẫu thêm chuẩn để xác định độ thu hồi cho thấy kết quả phân tích As(III) bằng DP-ASV với AuFE/BDD *ex-in situ* là đáng tin cậy. Như vậy có thể sử dụng phương pháp này để phân tích As(III) trong mẫu nước tự nhiên.

#### 4. KẾT LUẬN

Phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực AuFE/BDD *ex-in situ* để xác định asenit có độ nhạy, độ lặp lại cao và độ đúng tốt. Điện cực này khắc phục được nhược điểm cơ bản về độ lặp lại kém của điện cực AuFE/BDD *ex situ* khi phân tích asen bằng phương pháp đã nêu. Điện cực AuFE/BDD *ex-in situ* có LOD thấp (0,1  $\mu\text{g/L}$ ), khoảng tuyến tính rộng (0,4–80  $\mu\text{g/L}$ ) và ít bị ảnh hưởng bởi các ion thường có mặt trong nước dưới đất. Nghiên cứu này đã bước đầu khẳng định khả năng ứng dụng thực tế của điện cực AuFE/BDD *ex-in situ* và phương pháp DP-ASV trong quan trắc tình trạng ô nhiễm asen trong nước tự nhiên.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bộ Tài nguyên và Môi Trường (2015), *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước dưới đất. National technical regulation on ground water quality (QCVN 09-MT:2015/BTNMT)*, Hà Nội.
- [2]. Lê Thị Kim Dung, Hoàng Thái Long, Đặng Văn Khánh (2018). Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến tín hiệu von-ampe hòa tan anot của As(III) trên điện cực kim cương pha tạp bo phủ vàng, *Tạp chí Khoa học Đại học Huế Khoa học Tự nhiên*; ISSN 1859–1388, Vol. 127, No 1B, pp. 49–57.
- [3]. Arnold J.P. and Johnson R.M. (1969). Polarography of arsenic, *Talanta*, Vol. 16, pp. 1191–1207.
- [4]. Dai X. and Compton R.G. (2005). Gold Nanoparticle Modified Electrodes Show a Reduced Interference by Cu(II) in the Detection of As (III) Using Anodic Stripping Voltammetry, *Electroanalysis*, Vol. 17, pp. 1325–1330.
- [5]. Gibbon-Walsh K., Salaün P., and van den Berg C.M.G. (2010). Arsenic speciation in natural waters by cathodic stripping voltammetry, *Anal Chim Acta*, Vol. 662, No 1, pp. 1–8.
- [6]. Harvey D. (2000), *Modern Analytical Chemistry*, 1st ed., The McGraw-Hill Companies, Inc, USA.
- [7]. Henze G., Wagner W., and Sander S. (1997). Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples, *Fresenius J Anal Chem*, Vol. 358, No 6, pp. 741–744.
- [8]. Khatri N., Tyagi S., and Rawtani D. (2017). Recent strategies for the removal of iron from water: A review, *J Water Process Eng*, Vol. 19, pp. 291–304.
- [9]. Mays D.E. and Hussam A. (2009). Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment – A review, *Anal Chim Acta*, Vol. 646, pp. 6–16.
- [10]. Miller J.N. and Miller J.C. (2010), *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson Education Limited.
- [11]. Myers D.J. and Osteryoung J. (1973). Determination of Arsenic(III) at the Parts-per-Billion Level by Differential Pulse Polarography, *Anal Chem*, Vol. 45, No 2, pp. 267–271.
- [12]. Sun Y., Mierzwa J., and Yang M. (1997). New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetric determination of arsenic (III and V) in seawater, *Talanta*, Vol. 44, pp. 1379–1387.
- [13]. Taverniers I., De Loose M., and Van Bockstaele E. (2004). Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, *TrAC - Trends Anal Chem*, Vol. 23, No 8, pp. 535–552.
- [14]. Tikhomirova V.I., Akhmedzanova G.M., and Nekrasov I.Y. (1994). An investigation of the effect of arsenic and redox conditions on solubility of gold in halogenide solutions at 200–300°C and a pressure of 50 MPa, *Exp Geosci*, Vol. 3, No 1, pp. 1–9.
- [15]. WHO (2017), *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum*, World Health Organization.
- [16]. Younger P.L. (2007), *Groundwater in the environment: An introduction*, Blackwell Publishing Ltd, UK.

**THE EFFECT OF INTERFERENT IONS AND THE RELIABILITY OF  
DIFFERENTIAL PULSE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY USING Au-  
COATED BORON DOPED DIAMOND ELECTRODE FOR ARSENITE  
DETERMINATION**

**Le Thi Kim Dung<sup>1,2\*</sup>, Dang Van Khanh<sup>3</sup>, Hoang Thai Long<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>University of Medicine and Pharmacy, Hue University

<sup>2</sup>University of Sciences, Hue University

<sup>3</sup>Drug, Cosmetic and Food Quality Control Center of Thua Thien Hue province

\*Email: ltkdung.cb@huemed-univ.edu.vn

**ABSTRACT**

Gold coated boron doped diamond electrode, fabricated by *ex situ* combined with *in situ* techniques (AuFE/BDD *ex-in situ*) was used with differential pulse anodic stripping voltammetry to determine trace As(III) in solutions containing 0.7 M HCl, 0.3 mM ascorbic acid and 2 mg/L Au(III). Influence of some common ions in underground water and some other ions on the stripping peak current of arsenic was investigated, including Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cu<sup>2+</sup> and As(V). When using AuFE/BDD *ex-in situ*, a good repeatability (RSD = 5.8%, n = 20, As(III) 5 µg/L), a wide linear range (0.4–80 µg/L), a low detection limit (0.1 µg/L), a high sensitivity (225 nA/µg.L<sup>-1</sup>) were obtained while using a deposition potential of -200 mV, deposition time of 90 s and other appropriate parameters for arsenite determination.

**Keywords:** anodic stripping voltammetry, arsenic, arsenite, boron doped diamond electrode, gold film.



**Lê Thị Kim Dung** sinh ngày 08/11/1984. Bà tốt nghiệp đại học năm 2008 ngành Hóa Phân tích tại Trường Đại học quốc gia V.N. Karazin Kharkiv, Ucraina. Năm 2009, bà tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa Phân tích tại Trường Đại học quốc gia V.N. Karazin Kharkiv, Ucraina. Hiện tại, bà đang công tác tại Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa phân tích.



**Hoàng Thái Long** sinh năm 1960. Ông tốt nghiệp tiến sĩ Hóa học năm 2011 tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, được phong học hàm Phó giáo sư năm 2018. Hiện nay ông là giảng viên cao cấp của Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa phân tích, Hóa học và Kỹ thuật Môi trường.



**Đặng Văn Khánh** sinh năm 1961. Ông tốt nghiệp tốt nghiệp tiến sĩ Hóa học năm 2009 tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Ông hiện đang công tác tại Trung tâm Kiểm nghiệm Thuốc, Mỹ phẩm, Thực phẩm Thừa Thiên Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa phân tích.