

XÁC ĐỊNH THỦY NGÂN BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN ANOT SÓNG VUÔNG TRÊN ĐIỆN CỰC AuNPs/ErGO-GCE

Hà Thùy Trang^{1,2*}, Hoàng Hồ Thùy Dương¹, Huỳnh Văn Chung^{1,3},
Nguyễn Đình Luyện², Nguyễn Hải Phong¹

¹ Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, TP. Huế, Việt nam

² Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, TP. Huế, Việt nam

³ Khoa Dược, Trường Đại học Y Dược Buôn Ma Thuột, 298 Hà Huy Tập, TP. Buôn Ma Thuột, Đắk Lắk, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Hà Thùy Trang <hatrangdhsph@gmail.com>

(Ngày nhận bài: 24-04-2025; Hoàn thành phản biện: 15-05-2025; Ngày chấp nhận đăng: 17-05-2025)

Tóm tắt. Trong bài báo này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu xác định Hg(II) sử dụng điện cực biến tính AuNPs/ErGO-GCE bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot sóng vuông (SqW-ASV). Hình thái của vật liệu biến tính điện cực được đặc trưng bằng phương pháp EDX-mapping và HR-TEM. Ngoài ra, một vài thông số của phương pháp SqW-ASV gồm biên độ xung (ΔE), tần số sóng vuông (f), bước nhảy thế (r), thế điện phân ($E_{\text{dep.}}$) và thời gian ($t_{\text{dep.}}$) làm giàu cũng đã được nghiên cứu. Với các điều kiện thích hợp: đệm acetate (ABS), pH = 5 và KCl 0,1 M, r từ -0,2 đến +0,8 V, E_{dep} là -0,9 V, t_{dep} là 240 s, ΔE là 30 mV và f là 30 Hz, khoảng tuyến tính của nồng độ Hg (II) là 5,0–49,5 ppb và giới hạn phát hiện của Hg (II) là 1,89 ppb.

Từ khóa: xác định Hg(II), von-ampe hòa tan anot sóng vuông, AuNPs/ErGO/GCE

Determination of Hg(II) with square-wave anodic stripping voltammetry method on AuNPs/ErGO-GCE electrode

Ha Thuy Trang^{1,2*}, Hoang Ho Thuy Duong¹, Huynh Van Chung^{1,3},
Nguyen Dinh Luyen², Nguyen Hai Phong¹

¹ Department of Chemistry, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Viet Nam

² Department of Chemistry, University of Education, Hue University, 34 Le Loi St., Hue, Viet Nam

³ Department of Pharmacy, Buon Ma Thuot Medical University, 298 Ha Huy Tap St., Dak Lak, Viet Nam

* Correspondence to Ha Thuy Trang <hatrangdhsph@gmail.com>

(Received: 27 April 2025; Revised: 15 May 2025; Accepted: 17 May 2025)

Abstract. In this study, Hg(II) was determined on a modified AuNPs/ErGO-GCE electrode with the square-wave anodic stripping voltammetry (SqW-ASV) method. The morphology of the material modifying the electrode was characterized with EDX-mapping and HR-TEM. Additionally, several parameters of the SqW-ASV method, including pulse amplitude (ΔE), square wave frequency (f), potential change step (r), deposition potential ($E_{\text{dep.}}$), and deposition time ($t_{\text{dep.}}$), were investigated. Under optimized conditions: acetate buffer (ABS), pH = 5 and KCl 0.1 M, r from -0.2 to +0.8 V, $E_{\text{dep.}}$ -0.9

V , t_{dep} : 240 s, ΔE : 30 mV and f : 30 Hz, the linear range of Hg(II) concentration was from 5.0 to 49,5 ppb, and the detection limit of Hg(II) was 1.89 ppb.

Keywords: determination of Hg(II), square-wave anodic stripping voltammetry, AuNPs/ErGO/GCE

1 Mở đầu

Thủy ngân (Hg) được xem là nguyên tố độc nhất trong tất cả các kim loại độc. Thủy ngân trong môi trường phát sinh từ các nguồn tự nhiên và nhân tạo như hoạt động núi lửa, hoạt động nông nghiệp, luyện kim màu và công nghiệp sản xuất kim loại, đốt than, dầu và rác thải [1, 2]. Mặc dù, nồng độ thủy ngân trong môi trường rất thấp, nhưng thủy ngân có khả năng tích lũy sinh học trong chuỗi thức ăn và, vì vậy, ảnh hưởng đến sức khỏe con người và hệ sinh thái [1, 3]. Năm 2023, theo Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt, giá trị giới hạn tối đa của thủy ngân ảnh hưởng tới sức khỏe con người là $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ [4]. Chính vì vậy, cần thiết phải hoàn thiện và phát triển các phương pháp phân tích có độ nhạy cao và giới hạn định lượng thấp. Trong đó, phân tích quang phổ được xem là phương pháp tiêu chuẩn trên thế giới, trong đó có quang phổ hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, CV-AAS) [5], quang phổ hấp thụ nguyên tử lò graphite kết hợp với hóa hơi lạnh (Cold Vapour-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, CV-GFAAS) [6], khối phổ plasma kết hợp cảm ứng (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) [7], khối phổ plasma kết hợp cảm ứng – quang phổ phát xạ quang học (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) [8] và quang phổ phát xạ nguyên tử plasma kết hợp cảm ứng (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) [9].

Trong nhiều năm gần đây, phương pháp phân tích điện hóa sử dụng điện cực biến tính với vật liệu nano được quan tâm. Vật liệu trên cơ sở graphene có nhiều ưu điểm về tính chất vật lý và

hóa học. Hai loại vật liệu trên cơ sở graphene là Graphene Oxide (GO) và graphene oxide dạng khử (Reduced Graphene Oxide, rGO) được biến tính với nhiều loại vật liệu để biến tính điện cực glassy carbon (GCE) xác định thủy ngân. Kelciline và cộng sự sử dụng vật liệu PV6/CNW/rGO-GCE [10], Tamilalagan sử dụng vật liệu SnO_2/GO NPs [11], hoặc Li xác định thủy ngân dùng NRGO/GCE [12] và rGO-ZVI-P/GCE [13] với độ nhạy cao và giới hạn phát hiện thấp.

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng điện cực làm việc kết hợp giữa vật liệu graphene oxide dạng khử và vàng ở kích thước nano (AuNPs/ErGO). Các thành phần của vật liệu tổ hợp đều được khử bằng phương pháp von-ampe vòng (Cyclic Voltammetry, CV) trên điện cực nền GCE. Điện cực biến tính AuNPs/ErGO-GCE được sử dụng để phân tích thủy ngân trong dung dịch chứa muối potassium chloride (KCl 0,1 M) ở pH 5 bằng phương pháp von-ampe hòa tan anốt sóng vuông (Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry, SqW-ASV) và áp dụng để phân tích thủy ngân trong mẫu nước máy ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp.

2 Thực nghiệm

2.1 Vật liệu và hóa chất

Bột graphite ($\Phi < 20 \mu\text{m}$, Sigma-Aldrich, USA) và các hoá chất như sulphuric acid (H_2SO_4 98%, Merck, Germany), phosphoric acid (H_3PO_4 85%, Merck, Germany), hydrochloric acid (HCl 37%, Merck, Germany), hydrogen peroxide (H_2O_2 30%, Merck, Germany), potassium permanganate (KMnO_4 99%, Scharlau, Spain) được sử dụng trong nghiên cứu. Các loại muối và hóa chất khác

sử dụng trong nghiên cứu này là của Trung Quốc và Hàn Quốc.

Dung dịch chuẩn Hg(II) 1000 ppm (Merck, Germany) được sử dụng cho phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS). Các dung dịch trung gian và dung dịch làm việc có nồng độ xác định được chuẩn bị hàng ngày.

2.2 Thiết bị

Các phương pháp phân tích điện hóa bao gồm CV và SqW-ASV được thực hiện trên thiết bị Metrohm 797 Computrace (Switzerland). Tế bào điện hóa bao gồm bình điện phân bằng thủy tinh 80 mL và hệ ba điện cực: điện cực đĩa quay than thủy tinh (Glassy Carbon, GC) và điện cực biến tính bằng các vật liệu khác nhau trên nền glassy carbon là điện cực làm việc, điện cực đối là điện cực platinum và điện cực so sánh là Ag|AgCl|KCl 3 M.

Ảnh SEM (scanning electron microscope), phổ tán xạ năng lượng tia X (Energy-Dispersive X-ray, EDX) và bản đồ phân tích phân bố các nguyên tố (EDX-mapping) được chụp trên thiết bị SEM S-4800 (Hitachi, Japan) và phổ EDX ghi trên thiết bị Micro Analyzer H-7593 (Horiba, Nhật Bản). Ảnh TEM (Transmission Electron Microscopy) được chụp trên thiết bị JEM 2100 (Jeol, Nhật Bản).

2.3 Tổng hợp graphite oxide

Graphite oxide (GO) được tổng hợp từ bột graphite dựa trên cơ sở của phương pháp Hummers' [14] và Marcano [15]. Quá trình tổng hợp được tiến hành như sau: trộn hai dung dịch acid đậm đặc H_2SO_4 và H_3PO_4 với tỷ lệ thể tích là 9:1 (360 mL H_2SO_4 và 40 mL H_3PO_4) và được khuấy từ cho đến khi đạt nhiệt độ phòng. Sau đó, thêm từ từ 3 g bột graphite trong điều kiện khuấy từ thêm trong 60 phút. Tiếp theo, thêm từ từ 18 g tinh thể KMnO_4 và khuấy trong 72 giờ [15]. Sản phẩm cuối cùng thu được là graphite oxide.

2.4 Chuẩn bị điện cực AuNPs/ErGO-GCE

Điện cực than thủy tinh được đánh sạch bằng Al_2O_3 0,05 μm và 0,03 μm . Sau đó, GCE được ngâm trong dung dịch HNO_3 2 M trong 30 phút và rửa bằng nước cất hai lần. Cân chính xác 20 mg graphite oxide, chuyển vào 20 mL nước cất và đánh siêu âm trong 24 giờ để tạo huyền phù, được gọi là graphene oxide (GO 1,0 mg/mL). Tiếp theo, một thể tích xác định dung dịch huyền phù GO 1,0 mg/mL được nhỏ giọt lên bề mặt GCE đã được đánh sạch và sấy dưới đèn hồng ngoại cho đến khi bay hết dung môi.

Tiến hành khử GO thành graphene oxide dạng khử (Electrochemical Reductive Graphene Oxide, ErGO) bằng phương pháp CV trong dung dịch đệm phosphate 1 M, pH 7 với khoảng quét thế từ 0 đến -2,0 V so với điện cực so sánh và 10 vòng ở tốc độ 100 mV.s^{-1} [16].

Sau khi GO được chuyển thành ErGO (ErGO-GCE), tiếp tục tiến hành khử ion Au(III) lên trên bề mặt của ErGO-GCE trong dung dịch chứa H_2SO_4 0,01 M và HAuCl_4 2×10^{-4} M. Quá trình khử được thực hiện bằng phương pháp von-ampe vòng với 15 vòng từ +0,5 đến -1,5 V tại tốc độ dòng 100 mV.s^{-1} [17, 18]. Điện cực cuối cùng, ký hiệu là AuNPs/ErGO-GCE, được rửa sạch bằng nước cất và sấy khô.

2.5 Phương pháp phân tích điện hóa

Phương pháp CV được sử dụng để tổng hợp vật liệu ErGO và vật liệu composite AuNPs/ErGO trên điện cực nền than thủy tinh.

Các thông số của phương pháp SqW-ASV bao gồm thế làm giàu (E_{dep}) -0,9 V, thời gian làm giàu (t_{dep}) 240 s, thời gian nghỉ (t_{rest}) 10 s, biên độ xung (ΔE) 30 mV, tần số sóng vuông (f) 40 Hz, bước nhảy thế (U_{step}) 6 mV và khoảng quét thế (range) từ -0,2 đến +0,8 V trong dung dịch KCl 0,1 M, pH 5,0. Xây dựng đường chuẩn cho nồng độ ion Hg(II) bằng phương pháp thêm chuẩn.

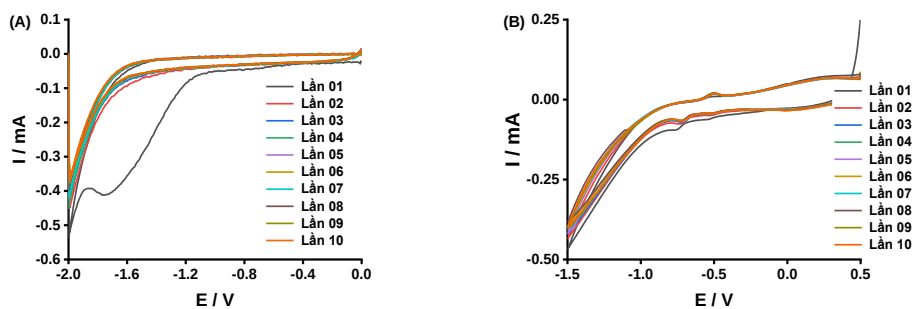
3 Kết quả và thảo luận

3.1 Chế tạo điện cực làm việc

Quá trình chế tạo điện cực AuNPs/ErGO-GCE được iến hành theo Mục 2.4 và kết quả được trình bày trên Hình 1. Theo Hình 1A, ở lần quét thứ nhất khi thế trên GCE xấp xỉ 1,200 V, tín hiệu dòng ca-tốt bắt đầu tăng và đạt cực đại ở thế -1,752 V và dòng thu được là -0,4122 mA. Tuy nhiên, ở các lần đo tiếp theo từ 2 đến 10 V thì không thấy xuất hiện đỉnh ca tốt cực đại, nhưng tại thế xấp xỉ 1,500 V, dòng ca-tốt vẫn tăng và gần như không thay đổi nhiều. Hiện tượng này có thể do graphene oxide vẫn bị khử tiếp tục khi có mặt của một số nhóm chức chứa oxygen.

Sau khi tổng hợp xong ErGO trên GCE, tiếp tục tiến hành khử Au(III) bằng phương pháp von-ampe vòng. Trên Hình 1B, khi quét thế theo chiều

ca-tốt ở lần quét thứ nhất xuất hiện đỉnh cực đại tại thế -0,773 V với cường độ dòng là $-9,5608 \times 10^{-2}$ mA. Trong khi đó, ở các lần quét thứ hai đến thứ mười, thế đỉnh dương hơn và dao động từ -0,733 đến -0,714 V với cường độ dòng nhỏ hơn không đáng kể. Điều này chứng tỏ ion Au(III) trong dung dịch đã bị khử về Au(0) trên bề mặt ErGO-GCE. Mặt khác, khi quét a-nốt, cũng trong lần quét thứ nhất, cường độ dòng đạt cực đại là $+9,710 \times 10^{-3}$ mA tại -0,494 V. Tuy nhiên, ở các lần quét tiếp theo, cường độ dòng cực đại có cao hơn, nhưng thế đỉnh không thay đổi nhiều, dao động từ $+1,905 \times 10^{-2}$ đến $+2,016 \times 10^{-2}$ mA và từ -0,505 đến -0,491 V. Nguyên nhân dẫn đến xuất hiện đỉnh a-nốt có thể là do một phần Au(0) trên bề mặt ErGO-GCE bị oxy hóa thành Au(III). Các nhận xét ở trên sẽ được minh chứng bằng một số đặc trưng bằng phương pháp hóa lý hiện đại.



Hình 1. Các đường CVs khử GO (A) và Au(III) (B) sau 10 lần quét thế

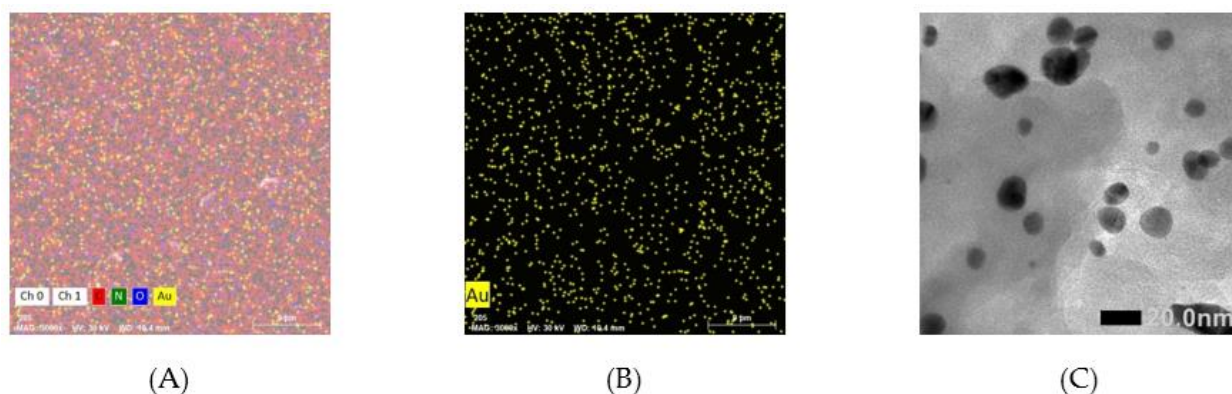
Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): a) Đối với khử GO, khoảng quét thế (r) từ 0,000 đến -2,000 V; tốc độ quét thế (v) 0,100 V.s⁻¹ trong dung dịch PBS pH = 7; b) Đối với khử Au(III), khoảng quét thế (r) từ 0,500 đến -1,500 V; tốc độ quét thế (v) 0,100 V.s⁻¹ trong dung dịch H₂SO₄ 0,01 M và H₂AuCl₄ 2×10⁻⁴ M.

3.2 Đặc trưng vật liệu AuNPs/ErGO

Để đánh giá vật liệu AuNPs/ErGO tổng được được, chúng tôi đã tiến hành ghi phổ EDX-mapping và chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM).

Bảng 1. Thành phần các nguyên tố trong vật liệu AuNPs/ErGO

Nguyên tố	Phần trăm khối lượng (%)	Phần trăm nguyên tử (%)
C	88,89	92,45
O	5,85	4,57
N	3,20	2,85
Au	2,06	0,13
Tổng cộng	100	100



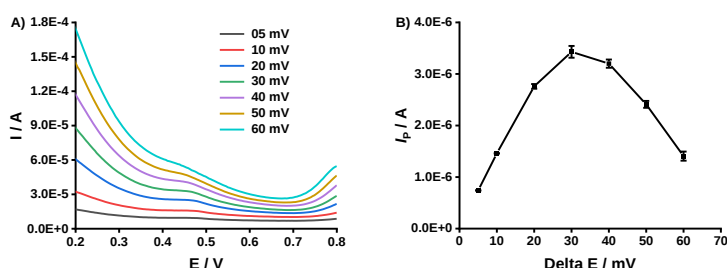
Hình 2. Ảnh mapping của các nguyên tố (A), AuNPs (B) và HR-TEM của vật liệu AuNPs/ErGO (C)

Như vậy, có thể thấy rằng quá trình tổng hợp AuNPs trên nền ErGO đã thành công; AuNPs chiếm 2,06% khối lượng trong vật liệu AuNPs/ErGO (Bảng 1). Ngoài ra, trong Bảng 1, còn xuất hiện nguyên tố nitrogen với hàm lượng 3,20%. Có thể trong quá trình tổng hợp GO không loại bỏ hết các tạp chất. Mặt khác, ảnh mapping trên Hình 2 xác nhận sự phân bố khá đồng đều của các nguyên tố, đặc biệt là sự phân bố của các hạt vàng (Hình 2B). Sự phân bố này còn thể hiện qua ảnh HR-TEM (Hình 2C). Các hạt vàng có kích thước nano (màu đen đậm) được tổng hợp nằm trên các vân màu trắng của ErGO là rất rõ ràng. Việc tổng hợp thành công vật liệu AuNPs/ErGO trên nền GCE là khá thuận lợi để xác định thủy ngân (II) trong môi trường nước và mở ra hướng ứng dụng phân tích hợp chất vô cơ cũng như hợp chất hữu cơ.

3.3 Khảo sát ảnh hưởng của một số thông số của phương pháp von-ampe hòa tan a-nốt sóng vuông (SqW-ASV)

Khảo sát ảnh hưởng của biên độ sóng vuông

Giá trị thế đỉnh hòa tan (E_p) của Hg có xu thế dịch chuyển về phía âm hơn nhưng không đáng kể khi biên độ sóng vuông (ΔE) tăng dần, thay đổi từ 0,477 đến 0,453. Trong khi đó, cường độ dòng đỉnh hòa tan (I_p) lại thay đổi đáng kể. Về mặt lý thuyết [19], khi ΔE tăng thì I_p cũng phải tăng theo. Tuy nhiên, trên Hình 4B khi ΔE tăng từ 5 đến 30 mV, I_p tăng. Tuy nhiên, tiếp tục tăng từ 30 đến 60 mV thì I_p giảm. Có thể giai đoạn làm giàu Hg đã gây ra hiện tượng này. Vì vậy, cần nghiên cứu thêm để giải thích logic hơn. Cũng từ Hình 4B có thể thấy độ lặp lại của giá trị I_p là tốt với giá trị độ lệch chuẩn tương đối tại các ΔE khác nhau đều khá nhỏ (<6,5 %). Từ các kết quả này chúng tôi chọn ΔE là 30 mV cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3. Các đường SqW-ASV (A) và sự biến của I_p của Hg(II) theo ΔE (B); (thanh sai số là độ lệch chuẩn, Sd với $n = 3$)

ĐKTN: dung dịch nghiên cứu bao gồm đệm acetate (ABS); pH = 5 và KCl 0,1 M; $C_{\text{Hg(II)}}$ 50 ppb. Khoảng quét thế (r) từ -0,200 đến +0,800V; thế làm giàu (E_{dep}) -0,900 V; thời gian làm giàu (t_{dep}) 180 s; tần số sóng vuông (f) 25 Hz.

Khảo sát ảnh hưởng của tần số sóng vuông

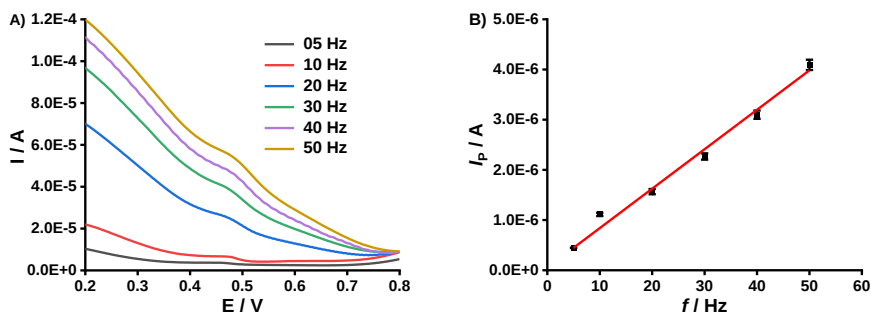
Tần số sóng vuông (f) được khảo sát từ 5 đến 50 Hz và kết quả được trình bày trên Hình 5A và 5B.

Giá trị I_p tăng khá tuyến tính khi tần số sóng vuông tăng theo phương trình hồi quy tuyến tính

$$I_p (\mu A) = (0,123 \pm 0,361) + (0,0764 \pm 0,0119) \times f (\text{Hz});$$

$$r = 0,9938 \quad (1)$$

Hệ số tương quan là khá lớn (0,9938), cho thấy giữa I_p và f có tương quan tốt. Điều này phù hợp với lý thuyết bởi vì trong kỹ thuật SqW, giữa f và tốc độ quét thế (v) có mối quan hệ tuyến tính [19]. Kết quả thực nghiệm là hoàn toàn phù hợp. Tuy nhiên, để tránh độ rộng chân đỉnh ảnh hưởng đến độ chọn lọc của phương pháp SqW-ASV và vẫn bảo đảm cường độ dòng đỉnh đủ lớn, giá trị f được cho là thích hợp là 40 Hz với giá trị bề rộng cực đại của nửa chân đỉnh là 57 mV so với tần số 50 Hz là 66 mV.



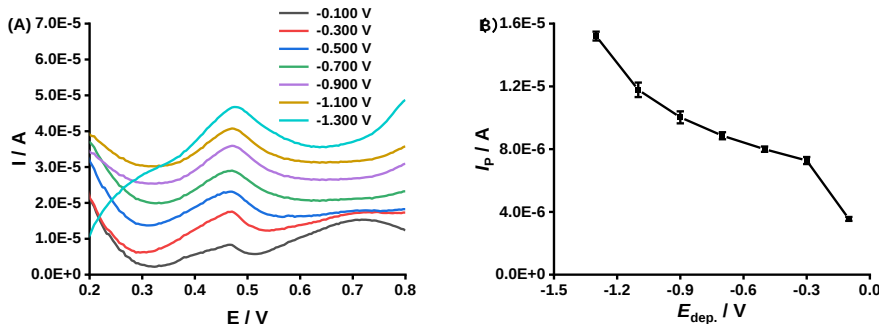
Hình 4. Các đường SqW-ASV (A) và sự biến thiên I_p của Hg(II) theo f (B); (thanh sai số là Sd với $n = 3$)

ĐKTN: dung dịch nghiên cứu như Hình 4 và ΔE là 30 mV.

Khảo sát ảnh hưởng của thế làm giàu

Trong phương pháp von-ampe hòa tan anốt, thông thường thế điện phân làm giàu (E_{dep}) âm hơn thế đỉnh hòa tan khoảng 200 mV để bảo đảm khử ion kim loại lên bề mặt điện cực làm

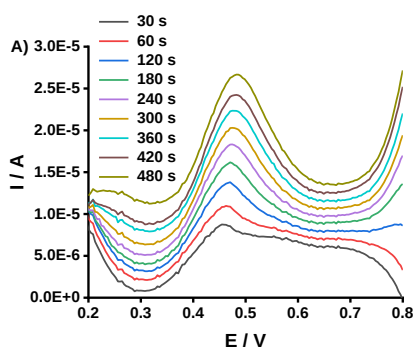
việc. Qua một số thí nghiệm sơ bộ và các thí nghiệm khảo sát, chúng tôi nhận thấy thế đỉnh hòa tan (E_p) của thủy ngân dao động trong khoảng từ +0,4 đến +0,5. Do đó, khoảng E_{dep} lựa chọn từ +0,1 đến -1,3 V.



Hình 5. Các đường SqW-ASV (A) và sự biến thiên I_p của Hg(II) với các E_{dep} khác nhau (B); (thanh sai số là Sd với $n = 3$)

ĐKTN: dung dịch nghiên cứu: như hình 4; ΔE là 30 mV và f là 40 Hz.

Qua Hình 6 có thể thấy khi E_{dep} càng âm thì giá trị I_P càng tăng với các giá trị độ lệch chuẩn tương đối đều nhỏ hơn 4% là chất nhận được. Riêng đối với E_{dep} là +0,1 V không thấy xuất hiện đỉnh hòa tan và do đó, không đưa ra trong Hình 6. Trong trường hợp tại $E_{\text{dep}} -1,3$ V, dạng đường hòa tan xuất hiện lạ và tại thế này nhiều ion kim loại được làm giàu trên bề mặt điện cực và, vì vậy, không nên lựa chọn. Mặc dù I_P tại $E_{\text{dep}} -1,1$ V lớn gấp 1,2 lần tại $E_{\text{dep}} -0,9$ V, nhưng giá trị bề rộng cực đại của nửa chân đỉnh lại lớn gấp 1,3 lần và cũng tại một số kim loại như ion Cd(II) cũng được làm giàu. Chính vì thế giá trị $E_{\text{dep}} -0,9$ V được cho là thích hợp.

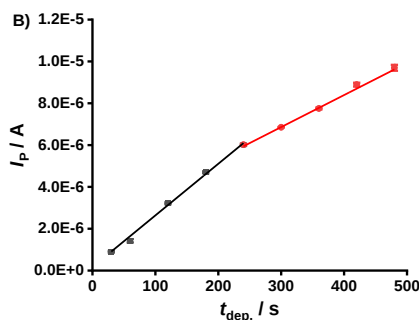


Khảo sát ảnh hưởng thời gian làm giàu

Hình 7A cho thấy tại hai thời gian làm giàu (t_{dep}) 30 và 60 s, chân đỉnh hòa tan phía phải không được rõ ràng. Điều này dẫn đến việc xác định giá trị I_P của thủy ngân không chính xác. Từ t_{dep} 180 s và lớn hơn, chân đỉnh hòa tan khá rõ. Tuy nhiên, bề rộng cực đại của nửa chân đỉnh lại có chiều hướng tăng dần từ 83 đến 103 mV. Mặt khác, trên Hình 7B tại t_{dep} 240 s là điểm gãy khúc của hai phương trình hồi quy tuyến tính với các phương trình như sau

$$I_P (\mu\text{A}) = (0,0925 \pm 0,3978) + (0,0251 \pm 0,0027) \times t_{\text{dep}} (s); r = 0,9983 \quad (2)$$

$$I_P (\mu\text{A}) = (2,206 \pm 0,5740) + (0,0157 \pm 0,0016) \times t_{\text{dep}} (s); r = 0,9986 \quad (3)$$



Hình 6. Các đường SqW-ASV (A) và hai đoạn hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa I_P của Hg(II) và t_{dep} khác nhau (B) (thanh sai số là Sd với $n = 3$)

DKTN: dung dịch nghiên cứu: như hình 4; ΔE là 30 mV, f là 40 Hz và E_{dep} là $-0,900$ V.

Hệ số góc của hai phương trình khác nhau rõ rệt; phương trình (2) gấp 1,6 lần. Như vậy, độ nhạy trong khoảng thời gian làm giàu từ 30 đến 240 s cao hơn. Do đó, thời gian làm giàu 240 s được lựa chọn nhằm giảm thời gian phân tích và thời gian này thường được sử dụng để xác định nồng độ siêu vết (ppb) của các kim loại độc trong môi trường nước.

Khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện

Như vậy, từ Hình 8 có thể thấy thế đỉnh hòa tan có xu thế dịch chuyển về phía dương hơn. Hiện tượng này có thể là do khi tăng nồng độ

trong dung dịch, kim loại thủy ngân được làm giàu trên bề mặt điện cực khuếch tán chậm ra khỏi điện cực để thực hiện phản ứng điện hóa.

Mặt khác, khi tăng nồng độ Hg(II) từ 5 ppb đến 49,5 ppb (ở đây nồng độ có tính đến sự pha loãng của dung chuẩn Hg(II) thêm vào) cường độ dòng đỉnh (I_P) tăng rất tuyến tính, với hệ số tương quan là 0,9978 và phương trình hồi quy như sau

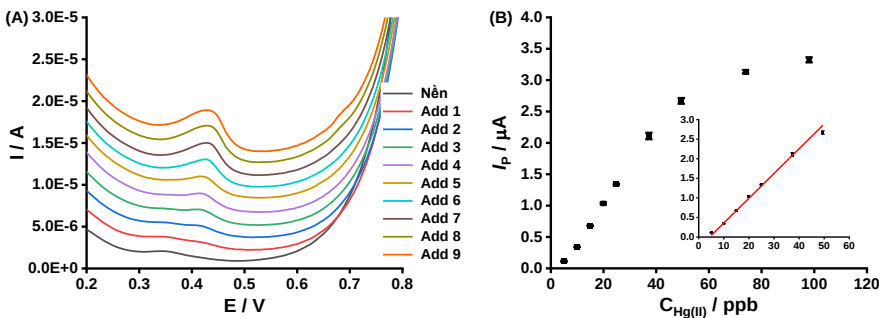
$$I_P (\mu\text{A}) = (-0,185 \pm 0,123) + (0,0594 \pm 0,00453) \times C_{\text{Hg(II)}} (\text{ppb}) \quad (4)$$

Tuy nhiên, khi nồng độ Hg(II) thêm vào lớn hơn 50 ppb thì cường độ dòng đỉnh tăng không đáng kể. Nguyên nhân có thể là do bề mặt điện

cực biến tính với vật liệu AuNPs/ErGO đã được bão hòa. Như vậy, khoảng tuyến tính là từ 5 đến 49,5 ppb.

Để xác định giới hạn phát hiện (LOD), chúng tôi sử dụng quy tắc 3σ với nồng độ của

thủy ngân ở gần gốc tọa độ [20], tức là từ 5,0 đến 24,9 ppb với giá trị LOD là 1,89 ppb. Kết quả này là có tiềm năng để xác định thủy ngân trong môi trường nước. Tuy nhiên, cần nghiên cứu thêm nhằm hạ thấp LOD.



Hình 7. Các đường SqW-ASV (A) và đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa I_p và nồng độ của Hg(II) (B); (thanh sai số là độ lệch chuẩn, Sd với $n = 3$)

ĐKTN: đệm acetate (ABS); pH = 5 và KCl 0,1 M; r từ $-0,200$ đến $+0,800$ V; $E_{dep.}$: $-0,900$ V; $t_{dep.}$: 240 s; ΔE : 30 mV và f : 30 Hz.

4 Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu composite AuNPs/ErGO trên điện cực nền than thủy tinh với thành phần phần trăm khối lượng của các nguyên tố C, O, Au và N lần lượt là 88,89, 5,85, 2,06 và 3,20% bằng phổ EDX. Ảnh mapping cho thấy các hạt nano vàng phân bố khá đồng đều trên tấm ErGO. Các thông số trong phương pháp SqW-ASV như biên độ sóng vuông (30 mV), tần số sóng vuông (30 Hz), thế ($-0,900$ V) và thời gian làm giàu (240 s) là tối ưu. Khoảng tuyến tính từ 5,0 đến 49,5 ppb và giới hạn phát hiện là 1,89 ppb của thủy ngân cũng đã được xác định.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được Đại học Huế tài trợ trong đề tài mã số DHH2023-03-179.

Tài liệu tham khảo

1. Pavithra KG, SundarRajan P, Kumar PS, Rangasamy G. Mercury sources, contaminations, mercury cycle, detection and treatment techniques: A review. Chemosphere. 2023;312:137314.
2. Gao Y, Shi Z, Long Z, Wu P, Zheng C, Hou X. Determination and speciation of mercury in environmental and biological samples by analytical atomic spectrometry. Microchemical Journal. 2012;103:1-14.
3. Harding G, Dalziel J, Vass P. Bioaccumulation of methylmercury within the marine food web of the outer Bay of Fundy, Gulf of Maine. PloS one. 2018;13(7):e0197220.
4. Environment MoNRA. National technical regulation on Surface water quality. QCVN 08:2023/BTNMT, Ha Noi; 2023.
5. Perelonia KBS, Benitez KCD, Banicod RJS, Tadifa GC, Cambia FD, Montojo UM. Validation of an analytical method for the determination of cadmium, lead and mercury in fish and fishery resources by graphite furnace and Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. Food Control. 2021;130:108363.

6. García-Mesa JC, Montoro-Leal P, Maireles-Rivas S, López Guerrero MM, Vereda Alonso E. Sensitive determination of mercury by magnetic dispersive solid-phase extraction combined with flow-injection-cold vapour-graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2021;36(5):892-9.
7. Chen Y, He M, Chen B, Hu B. Thiol-grafted magnetic polymer for preconcentration of Cd, Hg, Pb from environmental water followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2021; 177:106071.
8. Hepsağ F, Kızıldeniz T. Validation of Determination by Icp-Oes Method of Mercury Residual Levels in Meat of Canned Fish Sold in Turkey. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*. 2022; 50(1):45-54.
9. Paktsevanidou IP, N. M, and Zachariadis GA. Development and Validation of an Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) Method for Trace Element Determination in Vinegar. *Analytical Letters*. 2021; 54(13):2227-38.
10. Teodoro KBR, Migliorini FL, Facure MHM, Correa DS. Conductive electrospun nanofibers containing cellulose nanowhiskers and reduced graphene oxide for the electrochemical detection of mercury(II). *Carbohydrate Polymers*. 2019;207:747-54.
11. Tamilalagan E, Akilarasan M, Chen S-M, Chen T-W, Huang YC, Hao Q, et al. A sonochemical assisted synthesis of hollow sphere structured tin (IV) oxide on graphene oxide sheets for the low-level detection of environmental pollutant mercury in biological samples and foodstuffs. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020;67:105164.
12. Li L, Qiu Y, Feng Y, Li Y, Wu K, Zhu L. Stripping voltammetric analysis of mercury ions at nitrogen-doped reduced graphene oxide modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020;865:114121.
13. Bao Q-X, Liu Y, Liang Y-Q, Weerasooriya R, Li H, Wu Y-C, et al. Tea polyphenols mediated Zero-valent Iron/Reduced graphene oxide nanocomposites for electrochemical determination of Hg²⁺. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2022;917:116428.
14. Hummers WS, Jr., Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80(6):1339.
15. Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*. 2010;4(8):4806-14.
16. Cheemalapati S, Palanisamy S, Chen S-M. Electrochemical Determination of Isoniazid at Electrochemically reduced graphene oxide modified Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*. 2013;8(3):3953-62.
17. Chen Y-H, Kirankumar R, Kao C-L, Chen P-Y. Electrodeposited Ag, Au, and AuAg nanoparticles on graphene oxide-modified screen-printed carbon electrodes for the voltammetric determination of free sulfide in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2016;205:124-31.
18. Tsai M-C, Chen P-Y. Voltammetric study and electrochemical detection of hexavalent chromium at gold nanoparticle-electrodeposited indium tin oxide (ITO) electrodes in acidic media. *Talanta*. 2008;76(3):533-9.
19. J W Analytical electrochemistry. Ed r, editor. USA: John Wiley & Sons; 2006.
20. Konieczka PaNJ. Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory: A Practical Approach. 2, editor. England: CRC Press Taylor & Francis Group; 2018.