

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Hoàng Thái Long

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT ASEN
TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC
BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN**

Chuyên ngành: Hóa phân tích
Mã số: 62 44 29 01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2011

Công trình được hoàn thành tại:

Bộ môn Hóa Phân tích, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Người hướng dẫn khoa học: **1. PGS.TS. Hoàng Thọ Tín**
2. GS.TS. Từ Vọng Nghi

Phản biện 1: GS.TSKH. Đỗ Ngọc Khuê

Phản biện 2: PGS.TS. Trần Chương Huyền

Phản biện 3: PGS.TS. Nguyễn Khắc Lam

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp nhà nước chấm luận án Tiến sĩ, họp tại Phòng Hội thảo, Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN, số 19 Lê Thánh Tông - Hà Nội, vào lúc 9 giờ 00, ngày 14 tháng 4 năm 2011.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

A. GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của luận án

Ở Việt Nam, kết quả nghiên cứu cho thấy nguồn nước ngầm ở khu vực Hà Nội, Hà Nam, Nam Định, Hà Tây, Hưng Yên, Vĩnh Phúc, An Giang, Đồng Tháp bị nhiễm asen cao. Nhu cầu phân tích để đánh giá tình trạng ô nhiễm asen của các nguồn nước là rất cấp bách. Để xác định lượng vết asen, người ta thường sử dụng các phương pháp phổ như quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa dùng lò graphit, quang phổ hấp thụ nguyên tử hydrua hóa, khối phổ plasma cặp cảm ứng... Các phương pháp này cho phép phân tích được asen với độ nhạy và độ đúng tốt, nhưng chi phí phân tích cao, do sử dụng thiết bị đắt tiền.

Các phương pháp von-ampe hòa tan (SV) có thể phân tích được asen với độ nhạy, giới hạn phát hiện (GHPH) tương đương với các phương pháp phổ, nhưng có quy trình phân tích đơn giản, không cần làm giàu mẫu trước khi phân tích; chi phí phân tích thấp, do sử dụng các thiết bị rẻ tiền hơn các thiết bị phân tích phổ. Trong số các phương pháp SV, phương pháp von-ampe hòa tan anốt (ASV) dùng điện cực màng vàng (AuFE) trên nền điện cực đĩa than thủy tinh (GC), do có nhiều ưu điểm nên đã được nghiên cứu và sử dụng nhiều. Mặc dù có nhiều ưu điểm, nhưng AuFE thường cho kết quả đo có độ lặp lại thấp. Nhiều biện pháp đã được áp dụng, nhưng vẫn chưa khắc phục được triệt để nhược điểm trên của AuFE khi phân tích asen, hoặc làm phức tạp quy trình phân tích và khó thực hiện được trên nhiều thiết bị phân tích điện hóa thông dụng.

Với đề tài ***“Nghiên cứu xác định lượng vết asen trong môi trường nước bằng phương pháp von-ampe hòa tan”***, luận án này tập trung nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích asen trong môi

trường nước bằng phương pháp von-ampe hòa tan, sử dụng điện cực dễ chế tạo, có độ nhạy và độ lặp lại cao, không độc hại với môi trường, chi phí có thể chấp nhận được, phù hợp điều kiện các phòng thí nghiệm ở Việt Nam. Mục tiêu tiếp theo của đề tài là tìm kiếm, nghiên cứu sử dụng chất khử thích hợp để khử As^{V} thành As^{III} – dạng asen có thể phân tích được bằng phương pháp SV, qua đó xác định riêng được các dạng asen vô cơ bằng phương pháp này. Với các mục tiêu đã nêu, hy vọng đề tài sẽ đáp ứng được yêu cầu cấp bách về nhu cầu phân tích asen, phục vụ công tác điều tra, đánh giá, khai thác và xử lý nước để cấp cho sinh hoạt hiện nay ở nước ta.

2. Nội dung nghiên cứu

– Tổng quan các vấn đề lý thuyết cũng như kết quả nghiên cứu đã được công bố về các phương pháp von-ampe hòa tan để xác định asen, kỹ thuật chế tạo điện cực, ưu nhược điểm và các yếu tố ảnh hưởng có thể có đến kết quả xác định bằng các phương pháp này.

– Khảo sát điều kiện thích hợp nhằm phân tích đúng và chính xác As^{III} bằng hai phương pháp phân tích SV thông dụng nhất: CSV dùng điện cực giọt Hg treo (HMDE) và ASV dùng điện cực AuFE.

– Trên cơ sở khảo sát, đánh giá 2 phương pháp vừa nêu, lựa chọn phương pháp, kiểu điện cực để tiếp tục nghiên cứu phân tích As^{V} sau khi khử thành As^{III} với chất khử và chế độ khử thích hợp.

– Kiểm soát chất lượng quy trình phân tích qua việc phân tích mẫu chuẩn CRM (vật liệu so sánh được cấp chứng chỉ). Phân tích mẫu thực tế, đối chiếu kết quả phân tích với kết quả phân tích bằng HG-AAS. Dựa trên kết quả đánh giá, đề xuất quy trình phân tích.

3. Những đóng góp mới của luận án

– Đã thành công trong việc phát triển một kiểu điện cực màng vàng mới (AuFE *ex-in*) khắc phục được nhược điểm cơ bản về độ lặp

lại kém của điện cực AuFE truyền thống khi phân tích asen bằng ASV với kỹ thuật chế tạo đơn giản, có thể áp dụng cho các phòng thí nghiệm phân tích chưa được trang bị hiện đại ở Việt Nam.

– Lần đầu tiên đã nghiên cứu sử dụng thành công $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (natri dithionit) để khử As^{V} thành As^{III} với hiệu suất cao (trên 95%), để xác định riêng các dạng asen vô cơ trong môi trường nước bằng phương pháp ASV dùng điện cực AuFE *ex-in*.

– Đã xây dựng được quy trình phân tích lượng vết As^{III} và As^{V} trong mẫu nước môi trường bằng phương pháp DP-ASV dùng điện cực AuFE *ex-in*. Độ tin cậy của quy trình đã được đánh giá theo những quy định khi nghiên cứu phát triển phương pháp phân tích.

4. Bố cục của luận án

Luận án gồm 139 trang, với 42 hình và 55 bảng, trong đó:

– Phần mục lục, danh mục viết tắt, bảng, hình	11 trang
– Phần mở đầu	03 trang
– Chương 1: Tổng quan lý thuyết	25 trang
– Chương 2: Nội dung và phương pháp nghiên cứu	06 trang
– Chương 3. Kết quả nghiên cứu và bàn luận	72 trang
– Phần kết luận	02 trang
– Danh mục các công trình khoa học	02 trang
– Tài liệu tham khảo (gồm 128 tài liệu)	16 trang

Ngoài ra, luận án còn có Phần phụ lục, gồm 7 phụ lục với 16 hình và 1 bảng, 21 trang.

B. NỘI DUNG LUẬN ÁN

Chương 1. TỔNG QUAN

– Giới thiệu về asen, độc tính, ô nhiễm asen trong nước ngầm; các phương pháp thông dụng để phân tích lượng vết asen.

– Tổng quan về phương pháp von-ampe hòa tan, các loại điện

cực, các kỹ thuật ghi đường hòa tan, một số phương pháp von-ampe hòa tan thông dụng; ưu nhược điểm và xu hướng phát triển.

Chương 2. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nội dung nghiên cứu cụ thể

1. Nghiên cứu xác định As^{III} bằng CSV: đặc tính SV của asen trên HMDE; yếu tố ảnh hưởng; đánh giá ph. pháp (độ lặp lại, GHPH, giới hạn định lượng (GHDL), độ nhạy, khoảng tuyến tính, độ đúng).

2. Nghiên cứu xác định As^{III} bằng ASV: đặc tính SV của asen trên AuFE; yếu tố ảnh hưởng; đánh giá phương pháp (độ lặp lại, GHPH, GHDL, độ nhạy, khoảng tuyến tính, độ đúng).

3. Lựa chọn phương pháp phân tích As^{III} : nhận xét về các phương pháp phân tích As^{III} đã khảo sát; lựa chọn phương pháp.

4. Nghiên cứu dùng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ để khử As^{V} : các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất khử; đánh giá phương pháp khử As^{V} (độ hồi phục; GHPH, GHDL, độ nhạy và khoảng tuyến tính).

5. Áp dụng thực tế và xây dựng quy trình phân tích: kiểm soát chất lượng qua phân tích mẫu chuẩn; phân tích mẫu thực tế (lấy và bảo quản, xử lý và phân tích mẫu thực tế); quy trình phân tích.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

– Phương pháp von-ampe hòa tan catốt dùng điện cực HMDE và von-ampe hòa tan anot dùng điện cực AuFE (kết hợp phân tích kiểm chứng mẫu thực tế bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử hđrua hóa (HG-AAS));

– Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng bằng phương pháp đơn biến;

– Đánh giá độ tin cậy của phương pháp qua các yếu tố độ lặp lại, độ nhạy, giới hạn phát hiện và khoảng tuyến tính;

– Xử lý và biểu diễn số liệu bằng các phần mềm MS. Excel 2007, MS. Office 2007.

Chương 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN

3.1. Nghiên cứu xác định As^{III} bằng phương pháp CSV

Nghiên cứu xác định As^{III} bằng phương pháp CSV trên HMDE trong dung dịch có chứa đồng thời natri diethyldithiocarbamat (Na-DDTC) và Cu^{II} .

3.1.1. Đặc tính SV của asen trên điện cực HMDE

Kết quả thí nghiệm khi quét thế von-ampe vòng cho phép khẳng định, có thể tiến hành phân tích As^{III} bằng phương pháp CSV trên điện cực HMDE, với dung dịch chứa đồng thời Cu^{II} và Na-DDTC , sau khi điện phân làm giàu ở thế và thời gian thích hợp.

3.1.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan của As

Một số thông số không ảnh hưởng nhiều đến kết quả đo, đồng thời đã được chỉ ra trong nhiều tài liệu tham khảo khác nhau, đã được chấp nhận và sử dụng trong nghiên cứu này. Khoảng thế làm việc từ -400 đến -900 mV, được lựa chọn dựa vào kết quả khảo sát các đường von-ampe vòng.

3.1.2.1. Ảnh hưởng của một số thông số kỹ thuật ghi tín hiệu SV

Thí nghiệm khảo sát cho thấy giá trị biên độ xung và tốc độ quét thế thích hợp lần lượt là $\Delta A_E = 50 \text{ mV}$ và $v = 20 \text{ mV/s}$.

3.1.2.2. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy (ω)

Để đạt được độ nhạy cao, cần khuấy dung dịch với tốc độ 400 - 1200 rpm. Trên cực HMDE (Metrohm 694 Stand), giọt Hg bị rơi khi $\omega > 1400 \text{ rpm}$. Ở tốc độ khuấy thấp hơn, vẫn có nguy cơ rơi giọt khi có rung động bên ngoài. Tốc độ khuấy thích hợp là $\omega = 800 \text{ rpm}$.

3.1.2.3. Ảnh hưởng của thế và thời gian điện phân làm giàu

– Thế điện phân làm giàu (E_{dep})

Ảnh hưởng của thế điện phân được khảo sát trong khoảng thế từ -400 đến -500 mV. Khi điện phân làm giàu ở thế âm hơn -440 mV, I_p

của asen giảm nhanh là do As^0 bắt đầu bị khử thành AsH_3 . $E_{\text{dep}} = -420 \text{ mV}$ được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

– Thời gian điện phân làm giàu (t_{dep})

Khi thay đổi t_{dep} từ 15 đến 30 s, giá trị của I_p tăng, nhưng sau đó khi tiếp tục tăng t_{dep} , I_p bắt đầu giảm nhẹ. Có thể do khi t_{dep} tăng, tỷ lệ nồng độ của As và Cu trên bề mặt điện cực thay đổi dẫn đến sự tạo thành hợp chất Cu-As (hoặc phức của chúng với Na-DDTC) có tỷ lệ thành phần và tính chất điện hoạt khác nhau. Thời gian điện phân thích hợp được chọn là $t_{\text{dep}} = 30 \text{ s}$.

3.1.2.4. Ảnh hưởng của thành phần nền

– Nồng độ HCl

Không thể ghi được I_p của dung dịch As^{III} 5 ppb khi nồng độ của HCl nhỏ hơn 0,9 M. Khi nồng độ HCl tăng từ 1,3 đến 1,9 M, I_p thay đổi không đáng kể, sau đó có xu hướng giảm dần. Hiện tượng I_p và độ lặp lại giảm khi tăng nồng độ axit có thể do sự tạo thành bọt khí hydro cực nhỏ cản trở quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt cực. Nồng độ HCl thích hợp là **1,3 M**.

– Nồng độ Cu^{II}

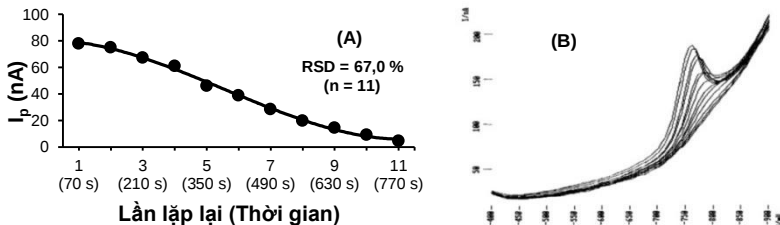
Khi tăng nồng độ Cu^{II} từ 0 đến 80 ppm, I_p của dd. As^{III} 5 ppb tăng dần và đạt cực đại ở C_{CuII} bằng 50 ppm, sau đó giảm dần. Nồng độ Cu^{II} được cố định ở giá trị **50 ppm** cho các thí nghiệm sau.

– Nồng độ axit ascorbic (AA)

Kết quả ghi đo lặp lại của I_p asen trong cùng một dung dịch không chứa AA cho thấy, I_p giảm liên tục. Ghi I_p của dung dịch As^{III} 5 ppb lần 1, để yên 15 phút ghi tiếp lần 2, lúc này I_p đã gần bằng không.

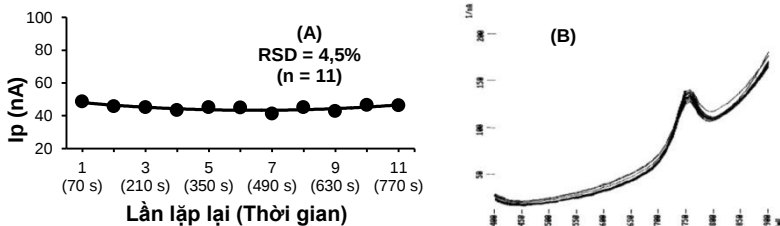
Sự suy giảm I_p có thể do As^{III} bị oxy hóa thành As^{V} (không hoạt động điện hóa). Oxy hòa tan không phải là nguyên nhân chính (đuổi O_2 bằng N_2 không khắc phục được). Tác nhân oxy hóa có thể là vết

Hg^{2+} có mặt trong dung dịch. Thêm AA vào dung dịch đã hạn chế được phản ứng oxy hóa này một cách hiệu quả (Hình 3.11). Kết quả khảo sát cho thấy nồng độ AA thích hợp là **0,5 mM**.



Hình 3.9. Giá trị I_p của asen (A) và các đường SV (B) của các lần đo lặp lại khi dung dịch phân tích không chứa AA.

ĐKTN: As^{III} 5ppb; HCl 1,3 M; Cu^{II} 50 ppm; Na-DDTC 100 nM.



Hình 3.11. Giá trị I_p của asen (A) và các đường SV (B) của các lần đo lặp lại khi dung dịch phân tích chứa AA 0,5 mM.

ĐKTN: As^{III} 5ppb; HCl 1,3 M; Cu^{II} 50 ppm; Na-DDTC 100 nM; AA: 0,5 mM.

– Nồng độ Na-DDTC

Ứng với mỗi mức nồng độ của asen, khi tăng nồng độ Na-DDTC, ban đầu I_p tăng, nhưng sau đó hầu như không tăng nữa (“bão hòa”). Các giá trị nồng độ Na-DDTC cần thêm vào để đạt được trạng thái bão hòa ($C^*_{\text{Na-DDTC}}$) và I_p bão hòa ứng với mỗi mức nồng độ As^{III} được in đậm trong Bảng 3.11.

Dùng phương pháp kiểm tra cặp (paired t-test) để so sánh giá trị I_p thu được khi sử dụng một lượng dư rất lớn Na-DDTC (3500 nM) với các giá trị I_p khi dùng lượng Na-DDTC thích hợp cho từng mức

nồng độ của As^{III} (Bảng 3.12). Kết quả cho thấy, các giá trị I_p đo được trong cả hai trường hợp là không khác nhau ($t_{\text{tính}} = 1,32$; $t_{\text{lý thuyết}} = 3,18$, $P = 0,95$). Như vậy, có thể dùng Na-DDTC dư để phân tích mẫu có nồng độ As^{III} thấp, mà không ảnh hưởng đến kết quả phân tích. $C_{\text{Na-DDTC}} = 3500 \text{ nM}$ được dùng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Bảng 3.11. Kết quả xác định I_p của asen ở các $C_{\text{Na-DDTC}}$ khác nhau.

$C_{\text{Na-DDTC}} \text{ (nM)}$	0	50	100	150	200	250	300	350
$I_p \text{ (As}^{\text{III}} \text{ 5 ppb, nA)}$	11,5	17,0	22,3	25,1	25,3	26,6	22,3	25,1
$C_{\text{Na-DDTC}} \text{ (nM)}$	300	350	400	450	500	550	600	650
$I_p \text{ (As}^{\text{III}} \text{ 10 ppb, nA)}$	43,2	44,5	47,7	46,3	48,6	55,4	53,9	54,8
$C_{\text{Na-DDTC}} \text{ (nM)}$	600	650	700	750	800	850	900	950
$I_p \text{ (As}^{\text{III}} \text{ 15 ppb, nA)}$	68,9	68,7	70,8	76,0	82,5	87,4	86,0	86,4
$C_{\text{Na-DDTC}} \text{ (nM)}$	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350
$I_p \text{ (As}^{\text{III}} \text{ 20 ppb, nA)}$	107,5	110,6	110,9	118,1	119,3	124,1	122,1	123,8

DKTN: HCl 1,3 M; Cu^{II} 50 ppm; AA: 0,5 mM.

Bảng 3.12. Kết quả xác định I_p ở các nồng độ As^{III} khác nhau khi dùng dư một lượng lớn và khi dùng vừa đủ Na-DDTC.

$C_{\text{As}^{\text{III}}} \text{ (ppb)}$		5	10	15	20
$I_p \text{ (nA)}$	$C_{\text{Na-DDTC}} = 3500 \text{ nM}$	23,8	57,7	91,8	132,8
	$C_{\text{Na-DDTC}}^* \text{ (a)}$	26,6	55,4	87,4	124,1

DKTN: HCl 1,3 M; Cu^{II} 50 ppm; AA: 0,5 mM.

(a): dùng Na-DDTC vừa đủ để I_p đạt giá trị bão hòa ở các mức nồng độ As^{III} khác nhau.

3.1.2.5. Ảnh hưởng của các chất cản trở

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của một số ion kim loại như Fe^{III} , Fe^{II} , Zn^{II} (0-1000 ppb), Pb^{II} , Cd^{II} (0-100 pb) và anion như Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} (0-1 M) đến kết quả phân tích As^{III} (5 ppb) cho thấy:

– Zn^{II} ($\geq 600 \text{ ppb}$) và Cd^{II} ($\geq 60 \text{ ppb}$), Cl^- ($\geq 0,4 \text{ M}$), NO_3^- ($\geq 0,6 \text{ M}$) bắt đầu làm giảm (tăng với trường hợp Cl^-) đáng kể giá trị I_p (tăng hoặc giảm $\geq 17,8\%$, theo Horwitz).

– Các ảnh hưởng này không đáng lo ngại, vì trong thực tế nồng

độ của các ion trong môi trường nước thường nhỏ hơn mức nồng độ gây ảnh hưởng nhiều.

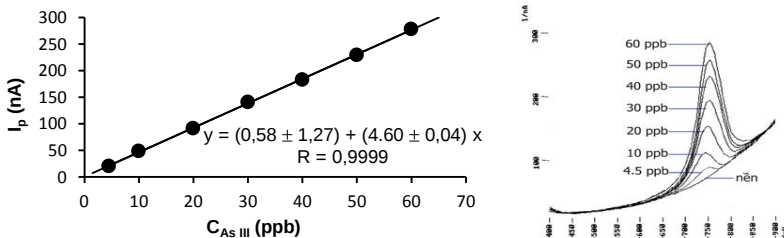
– Các ion khác không gây ảnh hưởng đáng kể.

3.1.3. Đánh giá phương pháp

Độ lặp lại của kết quả đo I_p asen bằng DP-CSV khi có mặt Na-DDTC được đánh giá với các dung dịch As^{III} 5; 30 và 50 ppb, ghi I_p lặp lại 11 lần trong cùng một dung dịch. Độ lặp lại của I_p ở các mức nồng độ đều nằm trong giới hạn cho phép (theo Horwitz).

Với thời gian điện phân làm giàu là 30 s, GHPH của phương pháp xác định được là **1,3**. GHDL của phương pháp là khoảng **3,9 - 5,2 ppb**. Độ nhạy của phương pháp là **4,4 nA/ppb**.

Trong khoảng nồng độ từ 4,5 đến 60 ppb, I_p và $C_{As^{III}}$ có tương quan tuyến tính rất tốt.



Hình 3.16. Đường hồi quy tuyến tính $I_p - C_{As^{III}}$ và các đường SV ghi được bằng phương pháp DP-CSV.

DKTN: HCl 1,3 M; Cu^{II} 50 ppm; Na-DDTC: 3500 nM; AA: 0,5 mM.

Kết quả phân tích các mẫu PTN (5, 20, 60 ppb) đều mắc sai số tương đối nhỏ hơn sai số tương đối cho phép tính theo hàm Horwitz.

3.2. Nghiên cứu xác định As^{III} bằng phương pháp ASV

3.2.1. Đặc tính SV của asen trên điện cực AuFE

Kết quả khảo sát đường von-ampe vòng trong nền HCl và AA ở khoảng thế từ -300 đến +700 mV với điện cực AuFE *ex-situ* cho thấy, sau khi điện phân làm giàu ở -100 mV và quét thế theo chiều

dương, đỉnh hòa tan của asen xuất hiện ở khoảng thế gần +100 mV; chiều cao đỉnh đủ lớn để có thể tiến hành phân tích asen. Sự có mặt của AA làm đỉnh có dạng cân đối, thuận lợi hơn cho việc phân tích.

3.2.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan của As

3.2.2.1. Chế tạo điện cực AuFE *ex-situ*

Có thể phát triển một kiểu điện cực mới để phân tích asen bằng phương pháp ASV, với độ lặp lại tốt hơn điện cực AuFE *ex-situ* truyền thống, kỹ thuật chế tạo đơn giản, không làm tăng đáng kể chi phí phân tích. Kiểu điện cực AuFE này được chế tạo bằng cách kết hợp cả hai kỹ thuật tạo màng *ex-situ* và *in-situ*. Vì vậy, trước hết cần tìm điều kiện thích hợp để chế tạo AuFE *ex-situ*.

Điện cực AuFE *ex-situ* được chế tạo trên nền điện cực rắn đĩa quay than thủy tinh (GC). Lắp cực GC đã làm sạch vào máy phân tích điện hóa, điện phân tạo màng trong dung dịch Au^{III} 5 mM chứa HCl 1 M ở một thế và thời gian xác định, không quay điện cực. Kết thúc quá trình điện phân tạo màng vàng, làm sạch ở một thế và thời gian thích hợp. Lấy điện cực tia rửa cẩn thận bằng nước cất. AuFE *ex-situ* được chuẩn bị ngay trước mỗi thí nghiệm.

Bảng 3.22. Các điều kiện để chế tạo AuFE *ex-situ*.

STT	Yếu tố, thông số	Ký hiệu	Đơn vị	Giá trị
1	Nồng độ Au ^{III} để tạo AuFE	C _{AuIII}	mM	5
2	Nồng độ HCl trong dd. tạo AuFE	C _{HCl-film}	M	1
3	Thế điện phân tạo AuFE <i>ex-situ</i>	E _{film-dep}	mV	-100
4	Thời gian điện phân tạo AuFE <i>ex-situ</i>	t _{film-dep}	s	120
5	Thế làm sạch AuFE mới chế tạo	E _{clean-1}	mV	+500
6	Thời gian làm sạch AuFE mới chế tạo	t _{clean-1}	s	30

3.2.2.2. Ảnh hưởng của một số thông số kỹ thuật ghi tín hiệu SV

Thí nghiệm khảo sát cho thấy giá trị biên độ xung và tốc độ quét thế thích hợp lần lượt là $\Delta A_E = 50 \text{ mV}$ và $v = 20 \text{ mV/s}$.

3.2.2.3. Ảnh hưởng của tốc độ quay điện cực (ω)

Tốc độ khuấy $\omega = 2000$ rpm được chọn cho các thí nghiệm sau, do khi tăng ω thêm, I_p tăng không đáng kể, nhưng độ lặp lại giảm.

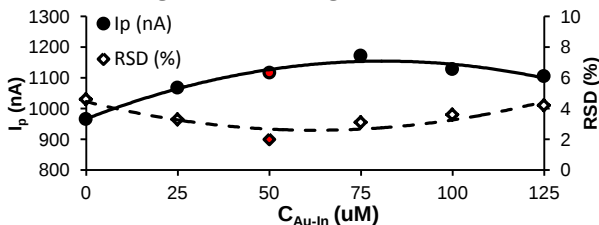
3.2.2.4. Chế tạo điện cực AuFE *ex-in*

Thực tế cho thấy, khi dùng AuFE *ex-situ* với các điều kiện đã được lựa chọn thích hợp, vẫn có trường hợp không ghi được I_p , hoặc độ lặp lại thấp một cách bất thường. J. Wang cho rằng, chỉ một phần asen tích tụ trên bề mặt điện cực bị hòa tan trong quá trình hòa tan. Phần asen không tan còn trên bề mặt điện cực, chiếm một phần các trung tâm hoạt động trên màng vàng, nên trong lần đo tiếp theo lượng asen tích tụ lên điện cực sẽ giảm đi, dẫn đến giảm I_p .

Có thể khắc phục hiện tượng sụt giảm I_p bằng cách liên tục “làm mới” bề mặt AuFE. Trong luận án này, việc “làm mới” được thực hiện bằng cách thêm một lượng rất nhỏ Au^{III} vào dung dịch. Khi điện phân làm giàu, cùng với asen, vàng được tích tụ thêm lên bề mặt AuFE. Điện cực chế tạo theo kiểu này được gọi là AuFE *ex-in*.

– Nồng độ Au^{III} thêm vào dung dịch phân tích ($C_{\text{Au-In}}$)

Khi thêm Au^{III} vào dung dịch, I_p của asen tăng không đáng kể, nhưng độ lặp lại và độ hồi phục của I_p đã được cải thiện. $C_{\text{Au-In}} = 50$ μM được chọn để dùng cho các thí nghiệm sau.



Hình 3.20. Ảnh hưởng của $C_{\text{Au-In}}$ đến I_p của asen.

ĐKTN: chế độ đo: DP-ASV; dd. phân tích: As^{III} 5 ppb; HCl 0,7 M; AA: 0,5 mM; $E_{\text{clean-2}} = 500$ mV; $t_{\text{clean-2}} = 10$ s;

– Thế ($E_{\text{clean-2}}$) và thời gian ($t_{\text{clean-2}}$) làm sạch AuFE *ex-in*

Sau mỗi phép đo, bề mặt cực cần được làm sạch bằng cách áp thế $E_{\text{clean-2}}$ đủ dương, trong khoảng thời gian thích hợp $t_{\text{clean-2}}$, để hòa tan hết lượng asen đã tích tụ nhưng chưa tan hết trên bề mặt điện cực, đồng thời làm tan bớt một phần Au, không để màng Au trở nên quá dày sau nhiều lần “làm mới”. $E_{\text{clean-2}} = +600 \text{ mV}$ và $t_{\text{clean-2}} = 5 \text{ s}$ được chọn để dùng cho các thí nghiệm sau.

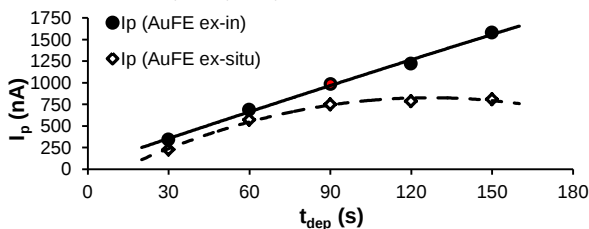
3.2.2.5. Ảnh hưởng của thế và thời gian điện phân làm giàu

– Thế điện phân làm giàu (E_{dep})

Ở thế điện phân $< -100 \text{ mV}$, I_p khá ổn định. Nhưng điện phân ở thế càng âm thì nguy cơ nhiễm bẩn tạp chất kim loại vào AuFE càng cao, nên $E_{\text{dep}} = -200 \text{ mV}$ được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

– Thời gian điện phân làm giàu (t_{dep})

Với AuFE *ex-situ*, khi tăng thời gian điện phân trên 90 s, I_p tăng chậm và gần như đạt giá trị bão hòa; có thể do sự tạo thành lớp As^0 dẫn điện kém trên bề mặt điện cực.



Hình 3.22. Ảnh hưởng của E_{dep} đến I_p của asen trên AuFE.

ĐKTN: chế độ đo: DP-ASV; dd. phân tích: As^{III} 5 ppb; HCl 0,7 M; AA: 0,5 mM; Au^{III} 50 μM ;;
 $E_{\text{clean-2}} = +600 \text{ mV}$; $t_{\text{clean-2}} = 5 \text{ s}$.

Đối với AuFE *ex-in*, kéo dài thời gian điện phân đến 150 s vẫn không quan sát thấy hiện tượng bão hòa của I_p như với AuFE *ex-situ*. Thời gian điện phân làm giàu $t_{\text{dep}} = 90 \text{ s}$ là thích hợp.

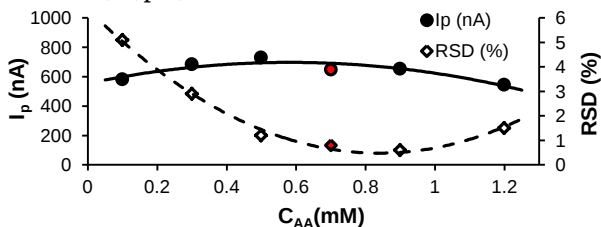
3.2.2.6. Ảnh hưởng của thành phần nền

– Nồng độ HCl (C_{HCl})

Khi tăng C_{HCl} , ban đầu I_p của arsen tăng, nhưng sau đó giảm. Trong dung dịch chứa Cl^- , các dạng $\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$ và $\text{As}(\text{OH})\text{Cl}_2$ được xem là tác nhân vận chuyển điện tử trên bề mặt điện cực, khi nồng độ Cl^- tăng thì nồng độ các tác nhân này cũng tăng, làm tăng hiệu quả của quá trình làm giàu arsen. Khi C_{HCl} cao quá, màng vàng của AuFE có thể bị ăn mòn mạnh sau mỗi lần quét thế anốt và do đó có thể làm giảm I_p và độ lặp lại của nó. C_{HCl} thích hợp là 1 M.

– Nồng độ axit ascobic (C_{AA})

Với dung dịch As^{III} 5 ppb, đỉnh hòa tan của arsen chỉ xuất hiện khi có AA trong dung dịch phân tích. Sự có mặt của AA cũng làm cải thiện độ lặp lại của I_p . Dùng $C_{\text{AA}} = 5 \text{ mM}$ cho phép ghi được I_p có giá trị lớn và độ lặp lại tốt.



Hình 3.24. Ảnh hưởng của nồng độ AA đến I_p của arsen.

ĐKTN: chế độ đo: DP-ASV; dd. phân tích: As^{III} 5 ppb; HCl 1 M; Au^{III} 50 μM ; $E_{\text{clean-2}} = +600 \text{ mV}$; $t_{\text{clean-2}} = 5 \text{ s}$; (*) không xuất hiện đỉnh hòa tan của arsen.

3.2.2.7. Ảnh hưởng của oxy hòa tan (DO)

Khi có đuôi DO, đường SV có nền tốt hơn, đỉnh hòa tan cân đối, độ nhạy cao hơn nhiều. Trong cả 2 trường hợp, giữa I_p và $C_{\text{As}^{\text{III}}}$ đều có tương quan tuyến tính tốt, $R \approx 1$. Như vậy, cần đuổi DO khi phân tích As^{III} bằng pp. DP-ASV/AuFE *ex-in*.

3.2.2.8. Ảnh hưởng của các chất cản trở

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của một số ion kim loại như Fe^{III} ,

Fe^{II} , Zn^{II} (0-1000 ppb), Pb^{II} , Cd^{II} (0-100 pb), Cu^{II} (0-50 ppb) và các anion như Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} (0-1 M), AsO_4^{3-} (0-500 ppb) đến kết quả phân tích As^{III} (5 ppb) cho thấy:

– Fe^{II} , Fe^{III} , Zn^{II} (≥ 1000 ppb), NO_3^- ($\geq 0,6$ M), SO_4^{2-} ($\geq 0,4$ M) làm giảm đáng kể giá trị I_p (giảm $\geq 17,8\%$, theo Horwitz).

– Khi tăng nồng độ Cu^{II} , lúc đầu I_p tăng, sau đó giảm. I_p giảm đáng kể khi $C_{\text{CuII}} \geq 45$ ppb.

– Thêm Cl^- ($\geq 0,2$ M) vào dung dịch làm I_p tăng nhanh, nhưng sau đó tăng chậm và bắt đầu giảm khi thêm khoảng 1 M.

– Nhìn chung các ảnh hưởng này không đáng lo ngại, vì trong thực tế trừ trường hợp Fe^{II} và Fe^{III} , nồng độ của các ion này trong môi trường nước thường nhỏ hơn mức nồng độ gây ảnh hưởng nhiều.

– Các ion khác không gây ảnh hưởng đáng kể.

3.2.3. Đánh giá phương pháp

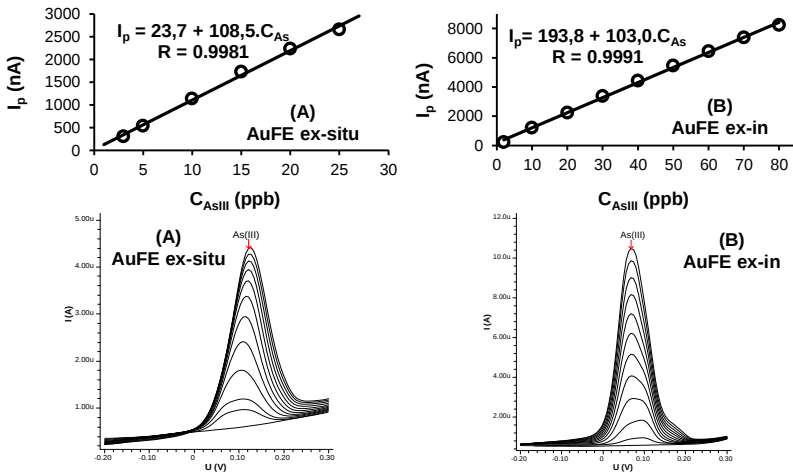
Ghi I_p của dung dịch chứa As^{III} 5 ppb lặp lại 20 lần. Kết quả cho thấy, độ lặp lại của I_p ghi trên AuFE *ex-in* rất tốt (RSD = 3,5%) và tốt hơn nhiều so với khi dùng AuFE *ex-situ* (RSD = 8,6%).

Với thời gian điện phân làm giàu là **90 s**, GHPH của phương pháp DP-ASV sử dụng AuFE *ex-situ* và AuFE *ex-in* xác định được lần lượt là **0,7** và **0,4 ppb**. GHĐL của phương pháp DP-ASV sử dụng AuFE *ex-situ* và AuFE *ex-in* lần lượt là khoảng **2,1 - 2,8 ppb** và khoảng **1,2 - 1,6 ppb**.

Khi dùng AuFE *ex-in*, khoảng tuyến tính của I_p xác định được là 2 – 80 ppb As^{III} ($R = 0,9991$), rộng hơn đáng kể khoảng tuyến tính khi sử dụng điện cực AuFE *ex-situ* (3 – 25 ppb As^{III} , $R = 0,9981$).

Kết quả phân tích các mẫu PTN (4, 8 và 12 ppb) đều mắc sai số tương đối nhỏ hơn sai số cho phép (theo Horwitz). Dùng AuFE *ex-in* cho phép phân tích được asen với sai số tương đối luôn nhỏ hơn khi

dùng AuFE *ex-situ*.



Hình 3.31. Các đường hồi quy tuyến tính và đường SV khi khảo sát khoảng tuyến tính của pp. DP-ASV với AuFE *ex-situ* và AuFE *ex-in*.

ĐKTN: chế độ đo: DP-ASV; dd. phân tích: HCl 1 M; AA 0,5 mM; As^{III} 50 μ M (với điện cực AuFE *ex-in*); $E_{clean-2} = +600$ mV; $t_{clean-2} = 5$ s;

3.3. Lựa chọn phương pháp phân tích As^{III}

Phương pháp DP-ASV/AuFE *ex-in* do có nhiều ưu điểm nổi bật nên được chọn sử dụng để nghiên cứu phát triển phương pháp phân tích asen và áp dụng để phân tích mẫu thực tế.

3.4. Nghiên cứu khử As^V để phân tích bằng ASV

As^V không có hoạt tính điện hóa, nên để phân tích bằng SV, cần khử trước về As^{III} . Thí nghiệm với các chất khử Na_2SO_3 , $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_5$, $Na_2S_2O_4$ (natri dithionit) cho thấy, dithionit là một chất khử mạnh, có thể nghiên cứu dùng để phân tích As^V bằng DP-ASV.

3.4.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất khử As^V bằng $Na_2S_2O_4$

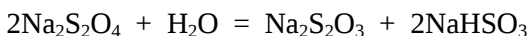
Cho dung dịch As^V vào ống nghiệm PE có nắp, thêm các hóa chất và nước cất, sao cho thể tích cuối của dung dịch là 10 mL, nồng

độ As^V là 50 ppb. Thêm Na₂S₂O₄ tinh thể vào ống nghiệm, đậy nắp, lắc mạnh, cho vào bể cách thủy có nhiệt độ đặt trước. Sau thời gian đun, lấy ống nghiệm ra, lắc nhẹ. Lấy 2 mL để phân tích As^{III} bằng phương pháp thêm chuẩn. Tính hiệu suất khử H theo công thức:

$$H \% = \frac{C_{As^{III} \text{ tìm thấy}}}{C_{As^V \text{ đầu}}} \times 100\%$$

3.4.1.1. Lượng dithionit dùng để khử

Natri dithionit bị phân hủy trong dung dịch theo phương trình:



Do đó, thay vì chuẩn bị dung dịch, chúng tôi đã dùng Na₂S₂O₄ dạng rắn để khử As^V. Thí nghiệm với các lượng Na₂S₂O₄ tăng dần: 1, 5, 10 mg cho 10 mL dung dịch As^V 50 ppb (Na₂S₂O₄ gấp từ 1000 đến 10.000 lần asen, theo số mol). Khi dùng dư quá nhiều dithionit (5, 10 mg), có thể lượng dư và sản phẩm phụ của phản ứng đã ảnh hưởng đến quá trình xác định As^{III}, làm giảm hiệu suất khử tính được. Lượng Na₂S₂O₄ để khử thích hợp là **1 mg/ 10 mL As^V 50 ppb**.

Bảng 3.43. Hiệu suất khử As^V khi dùng lượng Na₂S₂O₄ khác nhau.

Lượng Na ₂ S ₂ O ₄ (mg)	1			5			10		
C _{As^V đầu} (ppb)	50			50			50		
C _{As^{III} tìm thấy} (ppb)	46,5	48,0	48,5	39,5	36,5	40,0	29,0	27,5	31,5
H _{TB} ± S (%)	95,3 ± 2,1			77,3 ± 3,8			58,7 ± 4,0		

ĐKTN: dd. khử: As^V 50 ppb; đun 80°C, 20 phút; lấy 2 mL dung dịch đã khử để phân tích As^{III}; chế độ đo: DP-ASV; dd. phân tích: HCl 1 M; AA 0,5 mM; Au^{III} 50 μM (với điện cực AuFE ex-in); thể tích: 10 mL; E_{clean-2} = +600 mV; t_{clean-2} = 5 s.

3.4.1.2. Nhiệt độ

Hiệu suất của phản ứng khử As^V tăng khi nhiệt độ tăng. Nhiệt độ khử 80°C được chọn để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

3.4.1.3. Thời gian đun để khử

Hiệu suất khử không thay đổi đáng kể khi thay đổi thời gian đun từ 20 đến 80 phút. Thời gian đun để khử thích hợp là **20 phút**.

3.4.1.4. Nồng độ HCl của hỗn hợp khử

Dung dịch khử chứa HCl 1 M cho hiệu suất khử cao, đồng thời giữa I_p và $C_{As^{III}}$ có tương quan tuyến tính tốt ($R = 0,9993$). Do đó, $C_{HCl\text{ khử}} = 1\text{ M}$ được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.4.1.5. Sự có mặt của As^{III}

As^{III} có mặt trong dung dịch ở nồng độ cao đến 100 ppb vẫn không làm ảnh hưởng đến quá trình khử và xác định nồng độ As^V . Như vậy, có thể phân tích riêng As^{III} và As^V trong dd. hỗn hợp bằng DP-ASV /AuFE *ex-in* với chất khử dithionit.

3.4.2. Đánh giá phương pháp khử As^V

Kết quả thí nghiệm cho thấy, thành phần nền của dung dịch sau khi tiến hành phản ứng khử vẫn cho phép xác định được As^{III} với độ hồi phục ở mức cho phép. So với trường hợp phân tích As^{III} , khi có khử As^V , độ nhạy của kết quả ghi I_p giảm mạnh (từ 109,1 giảm còn 34,2 nA/ppb); GHPH tăng (từ 0,4 thành 1,4 ppb). GHĐL tương ứng là 4,2 – 5,6 ppb. Trong khoảng nồng độ của As^{III} từ 5 đến 120 ppb, I_p có quan hệ tuyến tính với $C_{As^{III}}$.

3.5. Áp dụng thực tế và xây dựng quy trình phân tích

3.5.1. Kiểm soát chất lượng quy trình phân tích qua phân tích mẫu chuẩn

Mẫu chuẩn nước biển ven bờ ký hiệu CASS-4 của Hội đồng Nghiên cứu Quốc gia Canada cấp chứng chỉ được sử dụng để kiểm tra độ đúng và độ lặp lại của quy trình phân tích.

Do nồng độ của asen trong mẫu chuẩn CASS-4 khá bé và chỉ được cung cấp ở dạng asen tổng, nên mẫu chuẩn được phân hủy trước bằng bức xạ UV. Chuẩn bị mẫu chuẩn theo các bước sau:

– Lấy 10 mL mẫu vào cuvet bằng thạch anh, thêm 30 μL H_2O_2 30% w/w, đậy nắp cuvet, phân hủy bằng UV 600 W ở 90°C trong 90

phút (các dạng asen trong mẫu được chuyển hết thành As^{V} vô cơ).

– Lấy 9,0 mL mẫu đã phân hủy, thêm HCl và nước cất đến 10,0 mL, nồng độ HCl là 1 M, thêm 1 mg dithionit, đầy nắp, lắc mạnh. Khử As^{V} theo quy trình đã thực hiện trong mục 3.4. Sau khi khử xong, chuyển toàn bộ 10 mL mẫu vào bình điện phân để phân tích As^{III} bằng DP-ASV/AuFE *ex-in*, điện phân làm giàu trong 360 s.

– Mẫu trắng được chuẩn bị từ nước cất theo các bước như trên.

Bảng 3.51. Kết quả phân tích asen trong mẫu chuẩn CASS-4.

$\text{C}_{\text{As}^{\text{III}}}$ tìm thấy ($\mu\text{g/L}$)		1,67	1,00	1,33
RSD (% , n = 3))		25,6		
$\frac{1}{2} \text{RSD}_R$ (% , ở nồng độ 1,11 ppb)		22,3		
$\text{C}_{\text{As}} \pm \epsilon$ ($\mu\text{g/L}$)	Giá trị xác định được	$1,33 \pm 0,83$ (n = 3)		
	Giá trị được chứng nhận	$1,11 \pm 0,16$		

ĐKTN: chế độ đo: DP-ASV; dd. phân tích: HCl 1 M; AA 0,5 mM; Au^{III} 50 μM (với điện cực AuFE *ex-in*); $E_{\text{clean-2}} = +600$ mV; $t_{\text{clean-2}} = 5$ s; $t_{\text{dep}} = 360$ s.

Sử dụng chuẩn t để so sánh hai giá trị nồng độ asen xác định được và giá trị được chứng nhận, kết quả cho thấy hai giá trị này không khác nhau có ý nghĩa thống kê ($t_{\text{tính}} = 1,137 < t_{(p = 0,95, f = 3-1)} = 4,303$). Mặc dù có độ đúng tốt, nhưng độ lặp lại của kết quả phân tích, đánh giá thông qua giá trị RSD (25,6%) lại vượt quá mức cho phép (22,3%) tính theo hàm Horwitz ở mức nồng độ 1,11 $\mu\text{g/L}$.

3.5.2. Phân tích mẫu thực tế

3.5.2.1. Lấy và bảo quản mẫu

Mẫu được lấy và bảo quản theo quy trình bảo quản As^{III} và As^{V} trong mẫu nước, do McCleskey nghiên cứu và đề xuất:

– Nước giếng khoan được lấy từ vòi bơm (sau khi bơm 2 phút) vào cốc nhựa PE sạch; Nước giếng đào và nước mặt được lấy bằng thiết bị lấy mẫu nước chuyên dụng (nhựa acrylic) ở độ sâu 0,5 m cách mặt nước; Nước thải được lấy trực tiếp từ miệng cống thải;

– Lấy mẫu vào bình chứa 0,5 L bằng nhựa PP đã có sẵn 0,5 mL HCl đặc, thêm nước đến đầy, đậy nắp kỹ, không để phần không khí thừa trong bình. Cho bình chứa mẫu vào túi PVC màu đen, buộc kín, đặt vào thùng xốp chứa nước đá để vận chuyển về phòng thí nghiệm;

– Tại phòng thí nghiệm, mẫu được lọc qua giấy lọc sợi thủy tinh lỗ xốp 0,45 μm ;

– Phân tích mẫu ngay sau khi lọc. Một số mẫu phải bảo quản trong tủ lạnh 4°C để chờ phân tích (vẫn ở trong túi PVC màu đen). Thời gian bảo quản không quá 4 ngày từ khi lấy.

Kết quả thí nghiệm kiểm tra cho thấy, không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa các kết quả phân tích As^{III} trước và sau khi bảo quản 5 ngày, ở cả 2 mức nồng độ 10 và 50 ppb (t-test).

3.5.2.2. Ký hiệu và thông tin về mẫu phân tích

3.5.2.3. Xử lý mẫu

Đối với mẫu nước tự nhiên, ngoài việc lọc mẫu qua giấy lọc 0,45 μL và bảo quản bằng HCl như đã nêu trên, trước khi phân tích mẫu không qua một khâu xử lý nào khác.

Đối với mẫu nước thải đô thị, do có thành phần phức tạp, đặc biệt chứa lượng lớn chất hữu cơ và chất hoạt động bề mặt, nên không thể phân tích trực tiếp được. Để lắng, lấy phần trong, lọc lấy 10 mL, phân hủy bằng UV (mục 3.5.1) ở 90°C trong 2 giờ. Do đã phân hủy bằng UV, nên mẫu nước thải chỉ được dùng để phân tích asen tổng.

Kết quả phân tích mẫu chưa khử cho biết nồng độ dạng As^{III} . Phân tích mẫu sau khi khử bằng dithionit sẽ được nồng độ tổng hai dạng As^{III} và As^{V} . Nồng độ As^{V} trong mẫu được tính như sau:

$$C_{\text{As}^{\text{V}}} = C_{\text{As}^{\text{III}} \& \text{V}} - C_{\text{As}^{\text{III}}}$$

3.5.2.4. Phân tích mẫu thực tế

Bảng 3.54. Kết quả phân tích nồng độ tổng $\text{As}^{\text{III}} \& \text{As}^{\text{V}}$, As^{III} , As^{V} bằng DP-ASV/AuFE *ex-in* và tổng $\text{As}^{\text{III}} \& \text{As}^{\text{V}}$ bằng HG-AAS.

STT	Loại mẫu	Ký hiệu mẫu	Nồng độ asen ($C_{\text{t. bình}} \pm \varepsilon$ ppb, $n = 3$, $P = 0,95$)			
			DP-ASV/AuFE <i>ex-in</i>			HG-AAS
			$C_{\text{As(III \& V)}}$	$C_{\text{As(III)}}$	$C_{\text{As(V)}}$	$C_{\text{As(III \& V)}}$
1	Nước giếng khoan	HN1	$126,2 \pm 13,8$	$14,2 \pm 1,1$	$112,0 \pm 12,7$	$123,6 \pm 4,3$
2		HN2	$76,5 \pm 12,0$	$10,6 \pm 1,9$	$66,0 \pm 13,6$	$80,0 \pm 1,6$
3		HN3	$177,1 \pm 16,4$	$25,3 \pm 2,1$	$151,8 \pm 14,4$	$170,3 \pm 4,1$
4		HN4	$79,1 \pm 8,4$	$12,9 \pm 3,1$	$66,2 \pm 5,9$	$82,4 \pm 3,9$
5		HN5	$28,4 \pm 5,3$	$5,5 \pm 2,0$	$22,9 \pm 5,2$	$25,6 \pm 1,6$
6		QB1	$13,2 \pm 2,4$	$1,2 \pm 2,7$	$12,0 \pm 5$	$14,1 \pm 0,4$
7		QB2	KPHĐ	KPHĐ	KPHĐ	$1,7 \pm 1,2$
8		QB3	$6,1 \pm 2,8$	KPHĐ	$6,1 \pm 2,8$	$6,0 \pm 0,4$
9		QB4	$5,8 \pm 1,5$	$2,9 \pm 0,5$	$2,9 \pm 1,7$	$6,4 \pm 0,6$
10		QB5	$16,7 \pm 4,0$	$3,2 \pm 0,8$	$13,5 \pm 4,2$	$18,0 \pm 0,9$
11	Nước giếng đào & nước suối	NĐ1	$4,2 \pm 0,9$	KPHĐ	$4,2 \pm 0,9$	$3,1 \pm 0,4$
12		NĐ2	$5,7 \pm 1,1$	KPHĐ	$5,7 \pm 1,1$	$4,0 \pm 0,5$
13		NĐ3	$4,6 \pm 1,6$	$1,5 \pm 0,8$	$3,1 \pm 1,3$	$3,8 \pm 0,6$
14		NĐ4	KPHĐ	KPHĐ	KPHĐ	$1,1 \pm 0,6$
15	Nước đầm phá (nước lợ)	ĐP1	KPHĐ	KPHĐ	KPHĐ	–
16		ĐP2	$3,7 \pm 1,3$	$3,3 \pm 1,3$	$0,5 \pm 1,3$	–
17		ĐP3	$2,1 \pm 1,4$	KPHĐ	$2,1 \pm 1,4$	–
18		ĐP4	$2,3 \pm 1,3$	KPHĐ	$2,3 \pm 1,3$	–
19	Nước thải	NTĐT1	$6,4 \pm 1,2^{(*)}$	–	–	$7,3 \pm 0,4$
20		NTĐT2	$8,8 \pm 3,5^{(*)}$	–	–	$8,1 \pm 0,6$
21		NTĐT3	$9,6 \pm 1,5^{(*)}$	–	–	$8,4 \pm 0,8$

ĐKTN: Các thông tin chính khi phân tích asen bằng HG-AAS: Khử trước As^{V} bằng dung dịch 5 g L-cystein/100 mL HCl 0,5 M; khử thành AsH_3 bằng dung dịch NaBH_4 3% trong NaOH 1%; đèn EDL asen bước sóng 193,7 nm; độ rộng khe: 0,7 nm – Low; khí đốt: C_2H_2 – không khí. Trong điều kiện phân tích này cả As^{III} và As^{V} đều được xác định.

“KPHĐ”: không phát hiện được, kết quả phân tích nhỏ hơn GHPH của phương pháp (DP-ASV/AuFE *ex-in*: 0,4 ppb với As^{III} và 1,4 với As^{V} ; HG-AAS, $\leq 2 \mu\text{g/L}$).

– “: không phân tích;

^(*): tổng nồng độ asen (do đã xử lý mẫu bằng UV trước khi khử để phân tích).

Kết quả phân tích tổng As^{III} & As^V bằng hai phương pháp DP-ASV và HG-AAS không khác nhau có ý nghĩa thống kê ($t_{tính} = 0,431$; $t_{(p = 0,95, f = 16)} = 2,120$). Như vậy, có thể khẳng định: có thể áp dụng DP-ASV/AuFE *ex-in* để phân tích asen trong môi trường nước.

Ngoài các mẫu nước HN1 – HN4 thuộc khu vực ô nhiễm asen trong nước ngầm ở Hoàng Mai và Thanh Trì, Hà Nội, các mẫu nước còn lại đều có hàm lượng asen tổng thấp hơn mức giới hạn cho phép theo Quy chuẩn Việt Nam.

3.5.2.5. Quy trình phân tích

Sơ đồ quy trình phân tích được trình bày ở Hình 3.39 (trang 24).

KẾT LUẬN

Với mục đích nghiên cứu xây dựng quy trình để xác định lượng vết asen trong môi trường nước bằng phương pháp von-ampe hòa tan, từ những nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm, chúng tôi có thể đi đến những kết luận chính sau:

1. Đã thành công trong việc phát triển một kiểu điện cực màng vàng mới, AuFE *ex-in*, khắc phục được nhược điểm cơ bản về độ lặp lại kém của điện cực AuFE truyền thống khi phân tích asen bằng phương pháp von-ampe hòa tan anốt. Bằng kỹ thuật chế tạo đơn giản, thích hợp với điều kiện của các phòng thí nghiệm phân tích chưa được trang bị đầy đủ, loại điện cực mới này có thể sẽ góp phần phục vụ thiết thực nhu cầu quan trắc kiểm soát ô nhiễm asen và khai thác sử dụng các nguồn nước tại Việt Nam.

2. Trên cơ sở khảo sát so sánh hai phương pháp: von-ampe hòa tan catốt khi có mặt Cu^{II} và natri diethyldithiocacbammat; von-ampe hòa tan anốt dùng điện cực AuFE *ex-in*; đã lựa chọn được phương pháp von-ampe hòa tan anốt với GHPH thấp hơn, độ nhạy tốt hơn, để tiếp tục nghiên cứu áp dụng phân tích asen trong môi trường nước.

3. Lần đầu tiên đã nghiên cứu sử dụng thành công natri dithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) để khử As^{V} thành As^{III} với hiệu suất cao (trên 95%), nhằm xác định riêng các dạng arsen vô cơ trong môi trường nước bằng phương pháp von-ampe hòa tan anốt dùng điện cực AuFE *ex-in*.

4. Sử dụng điện cực AuFE *ex-in* với phương pháp von-ampe hòa tan anốt xung vi phân (DP-ASV/AuFE *ex-in*), có thể xác định được As^{III} với độ lặp lại tốt ($\text{RSD} = 3,5\%$, $n = 20$), độ nhạy cao (109,1 nA/ppb), GHPH thấp (0,4 ppb) và khoảng tuyến tính rộng (2 – 80 ppb). Ngoài trừ độ nhạy, các kết quả đạt được này đều có nhiều cải thiện so với kết quả phân tích thu được khi sử dụng kiểu điện cực AuFE chế tạo bằng kỹ thuật *ex-situ* truyền thống ($\text{RSD} = 8,6\%$, $n = 20$; độ nhạy: 117,4 nA/ppb; GHPH: 0,7 ppb; khoảng tuyến tính: 3 – 25 ppb).

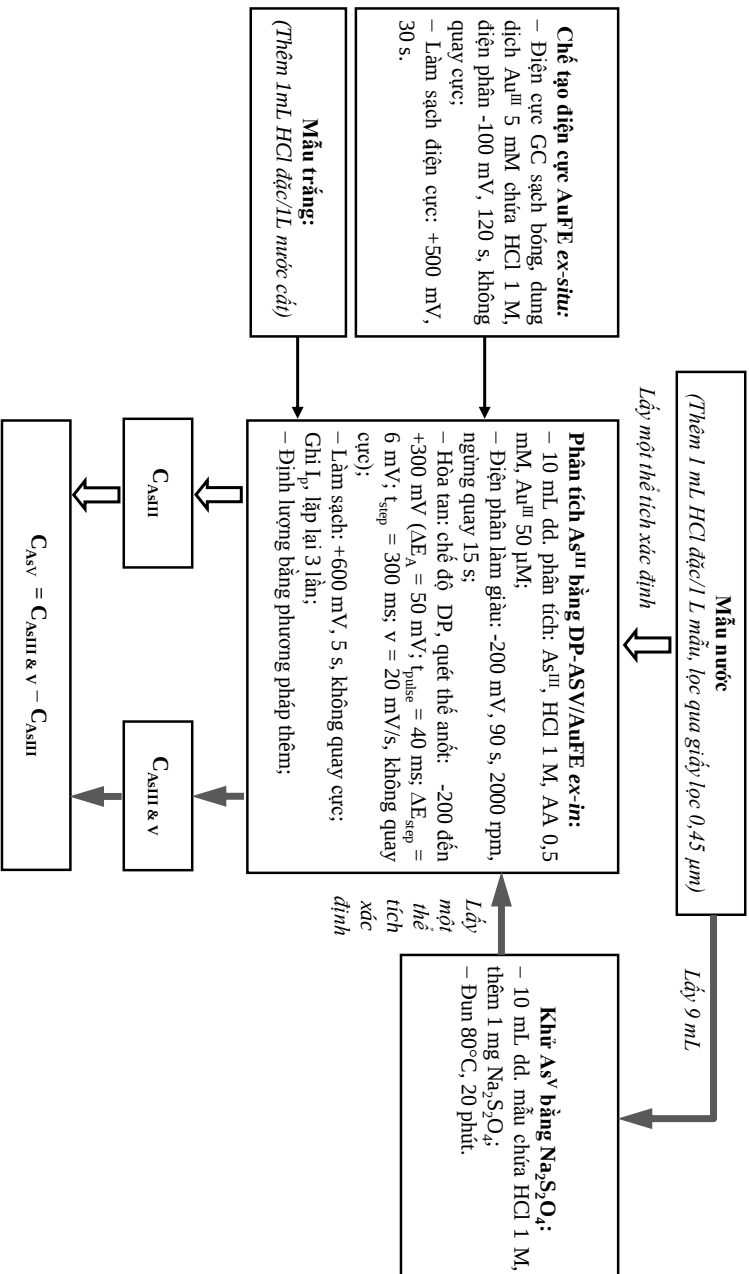
Khử trước As^{V} trong mẫu phân tích thành As^{III} với chất khử $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, sau đó xác định tổng As^{III} và As^{V} bằng phương pháp DP-ASV/AuFE *ex-in*. Nồng độ As^{V} được tính dựa vào chênh lệch giữa kết quả phân tích tổng và phân tích riêng As^{III} . Với chất khử $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, GHPH tính được với dạng As^{V} là 1,4 ppb.

5. Các ion Fe^{II} , Fe^{III} , Zn^{II} , Cu^{II} , SO_4^{2-} , NO_3^- đều có ảnh hưởng đến kết quả ghi I_p của As^{III} , nhưng hầu hết các ảnh hưởng này đều không đáng lo ngại, do chúng chỉ xảy ra ở mức nồng độ cao hơn nhiều mức thường gặp của các ion này trong môi trường nước. Ion Cl^- có ảnh hưởng mạnh đến việc xác định As^{III} bằng phương pháp DP-ASV/AuFE *ex-in*. Nhưng không như các ion khác thường làm giảm I_p của arsen, khi có mặt Cl^- trong dung dịch ở nồng độ không quá lớn ($\leq 1 \text{ M}$) sẽ làm tăng I_p của As^{III} , tức là làm tăng độ nhạy của kết quả phân tích. Ion Cl^- bắt đầu làm giảm I_p của arsen khi nồng độ của nó vượt mức 1 M.

Sự có mặt của As^{III} trong dung dịch đến nồng độ 100 ppb, vẫn không cản trở quá trình khử để xác định As^{V} bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

6. Đã áp dụng phương pháp DP-ASV/AuFE *ex-in* để phân tích riêng các dạng As^{III} và As^{V} trong 10 mẫu nước giếng khoan, 4 mẫu nước giếng đào, 4 mẫu nước đầm phá (nước lợ) và 3 mẫu nước thải đô thị. Kết quả phân tích các mẫu này bằng phương pháp DP-ASV không khác đáng kể so với kết quả thu được khi dùng phương pháp HG-AAS (đánh giá bằng phép “kiểm tra cặp”). Điều này cho thấy, hoàn toàn có thể sử dụng phương pháp DP-ASV/AuFE *ex-in* để xác định lượng vết As^{III} và As^{V} trong các mẫu nước.

7. Trên cơ sở các kết quả áp dụng thực tế, đã xây dựng được quy trình phân tích lượng vết As^{III} và As^{V} trong mẫu nước môi trường bằng phương pháp DP-ASV dùng điện cực AuFE *ex-in*. Độ tin cậy của quy trình (độ đúng và độ lặp lại) đã được đánh giá theo những quy định khi nghiên cứu phát triển phương pháp phân tích.



Hình 3.39. Sơ đồ quy trình phân tích asen trong mẫu nước bằng phương pháp DP-ASV/AuFE ex-in.

**Danh mục các công trình khoa học của tác giả
đã công bố liên quan đến đề tài luận án**

1. Hoàng Thái Long, Nguyễn Thị Minh Trang, Nguyễn Văn Hợp, Từ Vọng Nghi, Hoàng Thọ Tín (2005). “Nghiên cứu phát triển điện cực màng Au ex-situ hoạt hóa để xác định lượng vết As^{III} bằng phương pháp von-ampe hòa tan anốt”. *Tuyển tập công trình khoa học Hội nghị khoa học phân tích hóa, lý và sinh học Việt Nam lần thứ hai*, Hà Nội, tr. 255-259.
2. Hoàng Thái Long, Hoàng Nhật Hưng, Nguyễn Văn Hợp, Từ Vọng Nghi, Hoàng Thọ Tín (2008). “Xác định As(III) bằng phương pháp von-ampe hòa tan catốt xung vi phân khi có mặt natri dietyl dithiocacbamate”. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học* 13 (2), tr. 40-44.
3. Hoang Thai Long, Bui Hai Dang Son, Nguyen Van Hop, Hoang Tho Tin, Tu Vong Nghi (2008). “Development of Gold Film Electrode for Anodic Stripping Voltammetric Determination of Trace Arsenic(III) in Natural Water”. *Proceedings of the International Scientific Conference on “Chemistry for Development and Intergration”*, Hanoi, pp. 558-567.
4. Hoang Thai Long, Tran Thi Hanh, Nguyen Van Hop, Hoang Tho Tin, Tu Vong Nghi, Yuta Yasaka (2008). “A new preparation of gold film electrode for anodic stripping voltammetric determination of As^{III}”. *Proceedings of The 8th General Seminar of the Core University Program on “Environmental Science & Technology for the Earth”*, Osaka, pp. 368-375.
5. Nguyen Van Hop, Hoang Thai Long, Nguyen Hai Phong, Nguyen Thi Ngoc Anh (2009). “Development Of Mercury-free Metal Film Electrode For Stripping Voltammetric Measurement Of Trace Heavy Metals”. *Proceedings of The International Conference on Analytical Sciences and Biotechnology*, Hanoi, pp. 93-102.
6. Hoàng Thái Long, Dương Văn Hậu, Nguyễn Văn Hợp, Hoàng Thọ Tín, Từ Vọng Nghi (2009). “Một số kỹ thuật chế tạo và hoạt hóa điện cực màng vàng để xác định asen bằng phương pháp von-ampe hòa tan xung vi phân”. *Tạp chí Hóa học* 47 (5A), 2009, 285-290.
7. Hoàng Trọng Sỹ, Hoàng Thái Long, Lê Thị Anh Phương (2010). “Xác định As(III) bằng phương pháp von ampe hòa tan anot sóng vuông dùng điện cực màng vàng ex situ”. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 15 (1), tr. 36-41.