



Application Note AN-SENS-002

Phát hiện kim loại nặng bằng vôn-ampe xung vi phân

Phương pháp vôn-ampe để phân tích định lượng ion kim loại nặng với INTELLO và NOVA

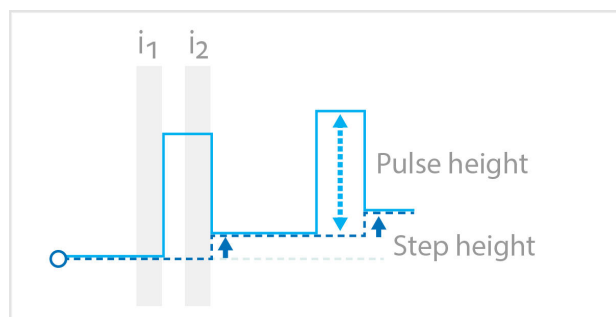
Ô nhiễm kim loại nặng gây ra các mối lo ngại lớn về môi trường và sức khỏe, do đó cần có các kỹ thuật phân tích đáng tin cậy để phát hiện. Differential pulse voltammetry (phương pháp vôn-ampe xung vi phân, DPV) là một kỹ thuật điện hóa được sử dụng rộng rãi để định lượng ion kim loại nặng với độ nhạy và độ chọn lọc cao.

Ghi chú Ứng dụng này mô tả nguyên lý của DPV, các ưu điểm của nó so với các kỹ thuật điện phân tích khác, và cách ứng dụng để phát hiện kim loại nặng trong các mẫu dung dịch nước. Các thông số thực nghiệm, lựa chọn điện cực và quy trình thêm chuẩn cũng được đề cập, kèm theo các kết quả minh họa cho thấy tính hiệu quả của phương pháp này.

GIỚI THIỆU

DPV, cùng với von-ampe sóng vuông (square wave voltammetry, SWV) đã được thảo luận trong AN-SENS-001, là một ví dụ khác của kỹ thuật von-ampe xung. DPV thực tế được phát triển trước và thường gắn liền với lĩnh vực cực phổ. Kỹ thuật von-ampe xung này thường được sử dụng với điện cực giọt thủy ngân rơi, mặc dù nguyên lý chung cũng có thể áp dụng cho điện cực tĩnh. Trong trường hợp DPV, một xung ngắn với chiều cao không đổi được chồng lên vào cuối mỗi bước của phép đo staircase linear sweep voltammetry (LSV) (**Hình 1**). Trong quá trình thí nghiệm, dòng điện được lấy mẫu tại hai thời điểm: trước (i_1) và sau (i_2) xung. Độ chênh lệch ($i_1 - i_2$) so với điện thế là tín hiệu được vẽ trong DPV. Đôi khi i_1 được gọi là dòng cơ bản và i_2 là dòng xung.

Giống như SWV, phương pháp này cho phép tách dòng Faraday và dòng điện dung, giúp tăng độ nhạy của kỹ thuật so với staircase voltammetry thông thường. Trong INTELLO, các tín hiệu i_1 và i_2 có thể được lấy thông qua tùy chọn trong tab tín hiệu của lệnh DPV. Trong NOVA, các biểu đồ tùy chỉnh của từng tín hiệu cũng có thể được tạo ra trong cùng tab. Dạng sóng được đặc trưng bởi chiều cao của xung (ΔE) và chiều cao bước (ΔE_s). Tốc độ quét chỉ được xác định bởi chiều cao và thời lượng bước của LSV cơ bản. Thời gian xung không nên được đặt dài hơn thời lượng bước để tránh tạo ra tín hiệu giả, với giá trị



Hình 1. Dạng sóng DPV điển hình theo chiều thuận (ví dụ: từ 0 đến 1 V).

thông thường của bước khoảng 100–500 ms và khoảng 50 ms cho xung. So với SWV, DPV được cho là ít phù hợp hơn cho nhiều hệ thống vì bị ảnh hưởng bởi oxy và yêu cầu tốc độ quét chậm hơn. Trong một số trường hợp, nó có thể tạo ra sự phân tách tốt hơn cho các peak nằm gần nhau và peak sắc nét hơn. Sau đây là ví dụ về một phép đo DPV điển hình được thực hiện với PGSTAT302N và phụ kiện Metrohm 663 VA stand, phép đo tương tự cũng có thể thực hiện với thiết bị thế hệ mới VIONIC sử dụng phần mềm INTELLO.

CHI TIẾT MẪU VÀ THÍ NGHIỆM

Thiết bị PGSTAT302N kết hợp với đế đo Metrohm 663 VA Stand (2.663.0020) đã được sử dụng cho nghiên cứu này. Điện cực làm việc (WE) là Multi-Mode Electrode pro (6.1246.120) trong cấu hình điện cực giọt thủy ngân treo (HDME). Điện cực tham chiếu (RE) là điện cực Ag/AgCl hai ngăn (6.0728.120). Tất cả các giá trị điện thế được đề cập trong Ghi chú Ứng dụng này đều được tham chiếu đến điện thế của điện cực này. Dung dịch điện ly bao gồm 10 mL H₂O + 0.5 mL đệm acetate, được pha từ 1 mol/L ammonium

acetate + 1 mol/L acid acetic.

Nồng độ ion kim loại nặng được xác định bằng cách thực hiện hai lần thêm chuẩn. Đối với lần thêm chuẩn đầu tiên, dung dịch được pha như sau: 10 mL H₂O, 500 μ L đệm acetate, 100 μ L dung dịch chuẩn Pb (1 mg/L), và 100 μ L dung dịch chuẩn Cd (1 mg/L). Đối với lần thêm chuẩn thứ hai, dung dịch được pha như sau: 10 mL H₂O, 500 μ L đệm acetate, 200 μ L dung dịch chuẩn Pb (1 mg/L), và 200 μ L dung dịch chuẩn Cd (1 mg/L).

Mỗi phép đo bao gồm một bước tiền xử lý điện cực Hg, trong đó khí nitơ được sục vào dung dịch có khuấy và một giọt Hg mới được hình thành. Sau đó, thế khử -0.9 V được áp dụng tại giọt Hg để khử các cation Pb và Cd trên bề mặt giọt Hg trong điều kiện khuấy, và tích tụ chúng tại giọt Hg. Tiếp đến, máy khuấy được tắt và phép đo DPV được thực hiện bằng cách oxy hóa Pb và Cd đã tích tụ trước đó bằng quét thế điện dương từ -0.9 đến -0.2 V. Phép đo DPV được

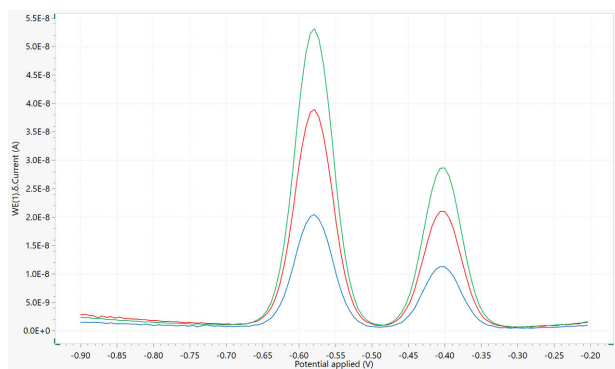
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 hiển thị các đường voltammogram thu được từ DPV của mẫu và hai lần thêm chuẩn.

Peak do quá trình oxy hóa của Cd tích tụ xuất hiện tại -0.58 V, và peak liên quan đến oxy hóa của Pb tích tụ xuất hiện tại -0.40 V. Như dự đoán, chiều cao peak tăng lên sau mỗi lần thêm chuẩn.

lặp lại hai lần.

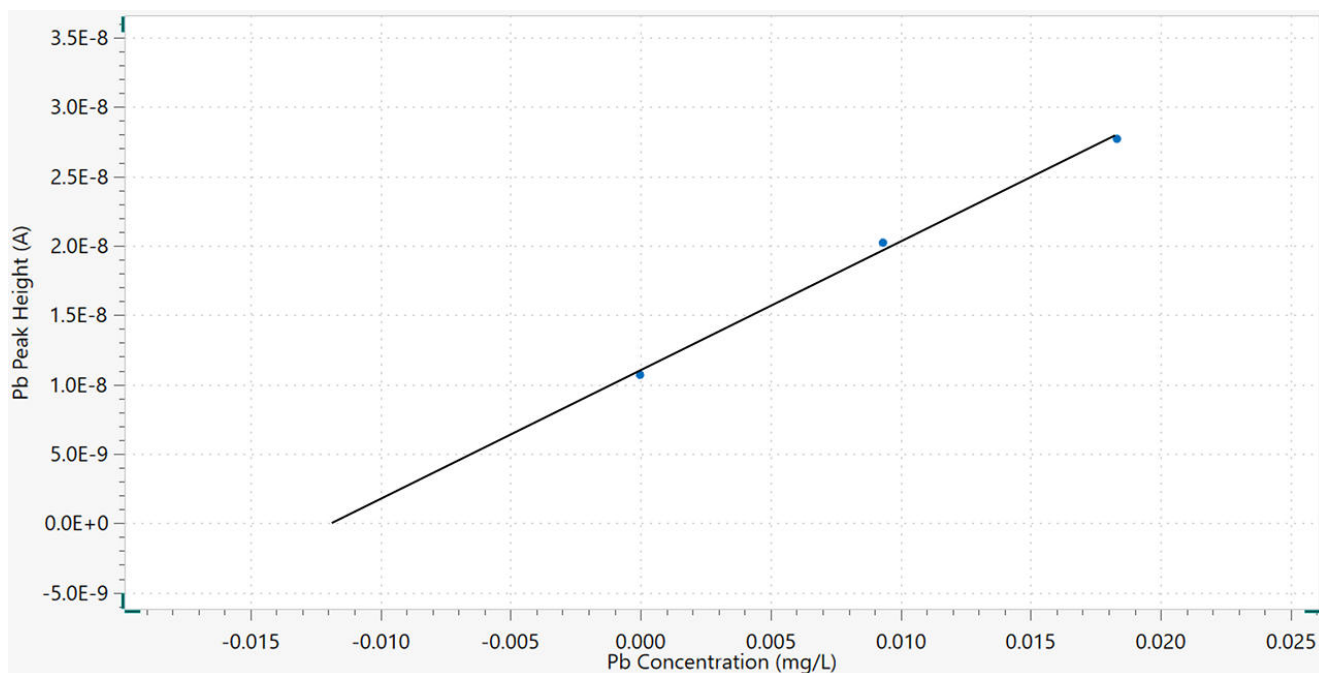
Chiều cao peak được xác định từ đồ thị dòng điện theo điện thế của ba lần thực nghiệm (tức là mẫu ban đầu, mẫu sau lần thêm chuẩn đầu tiên, và mẫu sau lần thêm chuẩn thứ hai). Các đồ thị chiều cao peak theo nồng độ chất phân tích được tạo ra cho cả Pb và Cd. Nồng độ chất phân tích trong mẫu được tính từ giao điểm của đường hồi quy với trục hoành.



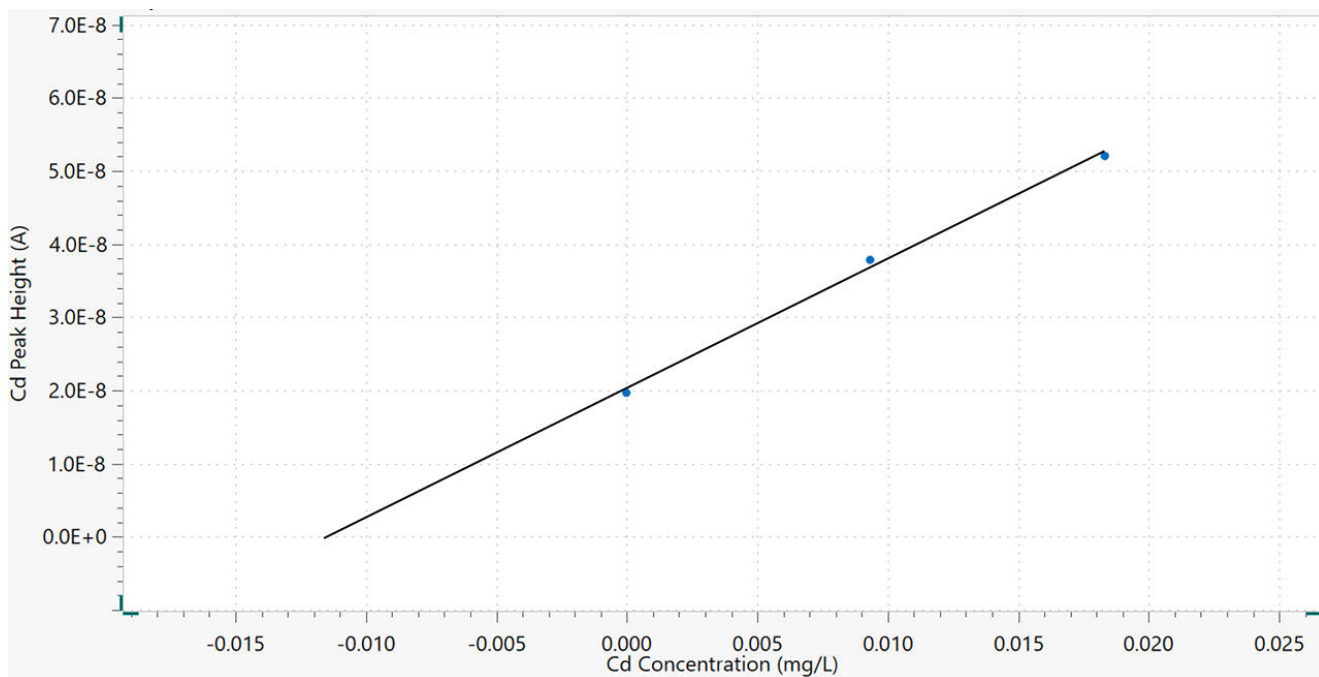
Hình 2. Đồ thị DPV không thêm chuẩn (màu xanh), sau khi thêm chuẩn lần 1 (màu đỏ), và sau khi thêm chuẩn lần 2 (màu xanh lá).

Hình 3 và Hình 4 thể hiện chiều cao peak của Pb và Cd

theo nồng độ tương ứng của Pb và Cd.



Hình 3. Chiều cao peak Pb theo nồng độ Pb. Đường hồi quy được biểu diễn bằng màu đen.



Hình 4. Chiều cao peak Cd theo nồng độ Cd. Đường hồi quy được biểu diễn bằng màu đen.

Một đường hồi quy được vẽ trên các đồ thị **Hình 3** và **Hình 4**. Giao điểm với trục hoành (tức là tại chiều cao peak bằng 0) là nồng độ chất phân tích - C_s ($\mu\text{g/L}$)

trong cốc đo. Nồng độ C ($\mu\text{g/L}$) của chất phân tích trong mẫu được tính theo công thức sau:

$$C = \left| -C_s \cdot \frac{V_{cell}}{V_{sample}} \right|$$

Phương trình 1.

trong đó V_{cell} (L) là thể tích tổng—bao gồm mẫu, điện ly và nước—và V_{sample} (L) là thể tích của mẫu. Trong ví dụ trên, thể tích mẫu là V_{sample} (mL) = 10.2 và thể tích cốc đo là V_{cell} (mL) = 10.7. Nồng độ chất phân

tích trong cốc đo là $C_{s,Pb}$ (µg/L) = 11.83 đối với Pb và $C_{s,Cd}$ (µg/L) = 11.46 đối với Cd. Theo **Phương trình 1**, điều này dẫn đến nồng độ Pb là 12.41 µg/L và nồng độ Cd là 12.04 µg/L.

LƯU Ý

Khi so sánh kết quả thu được từ các thiết bị Metrohm khác (ví dụ: VA Computrace, VIVA, Portable VA Analyzer) với kết quả thu được từ Metrohm 663 VA kết hợp với phần mềm NOVA, có thể xuất hiện một số sai số nhỏ. Nguyên nhân là do các phép tính được tích hợp trong các công cụ phần mềm của Metrohm khá phức tạp và có thể hơi khác nhau.

Ví dụ, phần mềm Metrohm VA Computrace có thể hiệu chỉnh sự pha loãng bổ sung do mỗi lần thêm chuẩn gây ra. Khi thể tích của chuẩn thêm vào nhỏ, sai số là không đáng kể, nhưng có thể đáng kể khi thể tích lớn hơn. Vui lòng liên hệ với chúng tôi nếu bạn cần hỗ trợ trong việc lựa chọn thiết bị phù hợp nhất với ứng dụng của bạn.

CONTACT

CÔNG TY TNHH METROHM
VIỆT NAM

Tòa nhà Park IX, số 08
Đường Phan Đình Giót,
Phường Tân Sơn Hòa
null Thành phố Hồ Chí Minh

info@metrohm.vn

CẤU HÌNH



VIONIC

VIONIC is our new-generation potentiostat/galvanostat that is powered by Autolab's new INTELLO software.

VIONIC offers the **most versatile combined specifications of any single instrument** currently on the market.

- Compliance voltage: ± 50 V
- Standard current ± 6 A
- EIS frequency: up to 10 MHz
- Sampling interval: down to 1 μ s

Also included in VIONIC's price are features that would usually carry an additional cost with most other instruments such as:

- Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)
- Selectable Floating
- Second Sense (S2)
- Analog Scan



663 VA Stand for Metrohm Autolab potentiostats

The 663 VA Stand is a voltammetric measuring stand for Metrohm Autolab potentiostats. The 663 VA Stand can be used to perform polarographic and voltammetric measurements on the following electrodes: Multi-Mode electrode pro (MME), rotating disk electrodes or scTRACE Gold.

Delivery with complete accessories and all electrodes for a complete measurement system: Multi-Mode electrode pro (MME), Ag/AgCl reference electrode and glassy carbon auxiliary electrode. Without cable and power supply unit. An IME663 interface is required as connector to the Metrohm Autolab potentiostats.