

Xác định nồng độ Fe^{3+} trong nước sinh hoạt bằng phương pháp quét thế sóng vuông sử dụng điện cực platin

Huỳnh Minh Tiến, Nguyễn Duy Linh, Nguyễn Vĩnh Sơn Tùng, Đoàn Đức Chánh Tín*, Đặng Mậu Chiến

Viện Công nghệ Nano, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 25/3/2019; ngày chuyển phản biện 29/3/2019; ngày nhận phản biện 18/5/2019; ngày chấp nhận đăng 6/6/2019

Tóm tắt:

Sắt là một trong những nguyên tố phổ biến trong môi trường nước. Khi nồng độ ion Fe vượt quá giới hạn cho phép có thể gây hại đến môi trường nước và sức khỏe con người. Trong nghiên cứu này, phương pháp điện hóa quét thế sóng vuông (SWV) được ứng dụng để xác định nồng độ Fe^{3+} trong nước bằng điện cực platin. Trong khoảng thế làm việc từ 900 đến 100 mV, phương pháp SWV cho kết quả tốt nhất ở biên độ 60 mV, bước nhảy -2 mV và tần số 25 Hz. Bên cạnh đó, cường độ đỉnh dòng tăng tuyến tính trong khoảng nồng độ Fe^{3+} từ 0,3 đến 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ trong dung dịch nền HCl 0,1 M. Ngoài ra, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng phép đo thấp (0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 0,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) với hệ số tương quan cao ($R^2=0,9986$) đáp ứng tiêu chuẩn WHO về hàm lượng Fe^{3+} trong nước là 0,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Điện cực platin có thể được sử dụng để xác định hàm lượng Fe^{3+} trong nước sinh hoạt bằng phương pháp SWV.

Từ khóa: điện cực platin, ion sắt, phương pháp quét thế sóng vuông (SWV).

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Sắt (Fe) là một trong những nguyên tố phổ biến nhất trên trái đất, đứng thứ tư về hàm lượng trong vỏ trái đất (sau oxy, silic, nhôm). Trong môi trường nước, sắt thường được tìm thấy ở dạng ion Fe^{2+} và Fe^{3+} [1, 2]. Nồng độ sắt trong nước sinh hoạt trên 0,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ có thể gây nên vết ố trên quần áo khi giặt. Ngoài ra, cặn sắt bám lên thành ống dẫn lâu ngày làm thay đổi lưu lượng và gây tắc ống dẫn nước. Đối với con người, khi thiếu sắt sẽ trở nên mệt mỏi, giảm khả năng tập trung, rụng tóc, đau đầu. Ngược lại, khi cơ thể hấp thụ quá nhiều sắt sẽ gây hiện tượng viêm khớp, thiếu máu, hôn mê. Chính vì những lý do trên, Tổ chức Y tế thế giới (WHO) đề nghị nồng độ ion sắt trong nước ở mức 0,3-3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [3]. Tại Việt Nam, Quy chuẩn kỹ thuật Việt Nam về chất lượng nước sinh hoạt (QCVN 02:2009/BYT) đặt ra tiêu chuẩn với nước sử dụng cho mục đích sinh hoạt phải có nồng độ tổng Fe (II, III) không vượt quá 0,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Có nhiều phương pháp để xác định hàm lượng sắt trong nước như phương pháp sắc ký, phương pháp chuẩn độ, phương pháp trắc quang [4, 5]. Tuy nhiên, những phương pháp trên đòi hỏi thiết bị phân tích với chi phí cao, chỉ thích hợp trong quy mô phòng thí nghiệm. Những năm gần đây, phương pháp điện hóa được chú ý tập trung phát triển mạnh mẽ nhờ những ưu điểm như: chi phí thấp, thời gian phân tích nhanh, thiết bị phân tích nhỏ gọn, giới hạn phát hiện

thấp. Hơn nữa, phương pháp quét thế sóng vuông (SWV) trong lĩnh vực phân tích điện hóa ngày càng được hoàn thiện với khả năng phân tích các loại ion kim loại ở hàm lượng vết [6].

Nhiều thập kỷ qua, điện cực thủy ngân được xem là loại điện cực nhạy nhất trong phân tích các ion kim loại bằng phương pháp điện hóa [7]. Ngày nay, loại điện cực này bị hạn chế sử dụng vì lý do thủy ngân là chất cực độc. Từ đó, nghiên cứu các loại điện cực không thủy ngân (mercury-free electrode) được giới khoa học quan tâm. Có thể chia làm 2 nhóm như sau:

1) Các loại điện cực carbon: điện cực keo carbon (carbon paste electrode), điện cực carbon thủy tinh (glassy carbon electrode), điện cực nhiệt phân graphite mặt phẳng cạnh (edge plane pyrolytic graphite electrode) [8]. Ưu điểm của những loại điện cực này là giá thành rẻ, khoảng thế quét rộng. Tuy nhiên, nhược điểm là độ nhạy không cao, bị nhiễu tạp bởi nhiều đỉnh (peak) phụ vốn có từ vật liệu điện cực. Ngoài ra, lớp bề mặt điện cực dễ bị thụ động hóa, nên cần phải làm mới lại mỗi khi sử dụng.

2) Các loại điện cực kim loại quý, gồm điện cực bạc (Ag), điện cực vàng (Au), điện cực bạch kim (Pt), điện cực bismuth (Bi) [9, 10]. Ưu điểm của các loại điện cực này là độ nhạy cao, ít bị nhiễu tạp (độ chọn lọc cao). Tuy vậy nhược điểm là giá thành cao, khoảng thế quét hẹp.

*Tác giả liên hệ: Email: ddctin@vnuhcm.edu.vn

Determination of iron(III) concentration in domestic water by square-wave voltammetry method using platinum electrodes

Minh Tien Huynh, Duy Linh Nguyen,
Vinh Son Tung Nguyen, Duc Chanh Tin Doan*,
Mau Chien Dang

Institute for Nanotechnology (INT), Vietnam National University -
Ho Chi Minh City (VNUHCM)

Received 25 March 2019; accepted 6 June 2019

Abstract:

Iron (Fe) is one of the most common elements in water resources. When the concentration of iron is higher than the permitted levels, it can damage the water environment and human's health. In this report, the square-wave voltammetry (SWV) method, using platinum electrodes, has been employed for detecting iron (III) in domestic water. The SWV method gave the best result based on the optimal parameters as follows: working potential from 100 to 900 mV, amplitude of 60 mV, potential step of -2 mV, and frequency of 25 Hz. The linear range was obtained from $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with a correlation coefficient of 0.9986. The detection limit and the quantitation limit were $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. These results meet the requirements of the World Health Organization for Fe(III) concentration in drinking water ($0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). The platinum electrodes can be applied for the detection of Fe(III) concentration in domestic water via the SWV method.

Keywords: iron ion, platinum electrode, square-wave voltammetry method.

Classification number: 2.7

Năm 2016, Xueping Hu và cộng sự phát triển điện cực Bi để phân tích ion Fe^{3+} bằng phương pháp điện hóa với giới hạn phát hiện rất thấp (2,3 nM). Tuy nhiên loại điện cực này không bền trong phân tích Fe^{3+} do Bi bị oxy hóa thành Bi^{3+} tại vùng thế khoảng 0,3 V (so với điện cực hydro tiêu chuẩn - Standard Hydrogen Electrode, SHE) [9]. Năm 2018, Yun Zhu và cộng sự phát triển điện cực Au để phân tích hàm lượng Fe^{3+} có trong nước sông. Kết quả thu được giới hạn phát hiện 1,2 nM với sự hỗ trợ của phức chất 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP) [11].

Trong nghiên cứu này, điện cực Pt được sử dụng để phân tích ion Fe^{3+} trong nguồn nước sinh hoạt bằng phương pháp SWV. Điện cực Pt có ưu điểm là bền ở vùng thế dương, phù hợp với việc phân tích ion Fe^{3+} . Các thông số SWV bao gồm khoảng thế quét, tần số, biên độ xung, bước nhảy thế được tối ưu hóa để thu được kết quả tốt nhất.

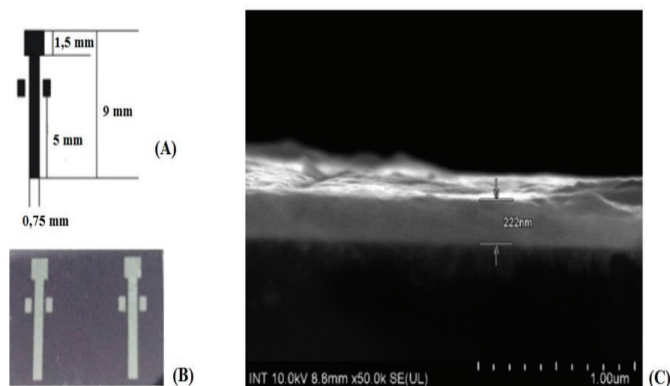
Thực nghiệm

Hóa chất và thiết bị

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: sắt(III) nitrat nonahydrat $[(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, 99\%, \text{Sigma-Aldrich})]$, natri nitrat (NaNO_3 , 99%, Sigma-Aldrich), canxi chloride dihydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma-Aldrich), đồng(II) sulfat (CuSO_4 , 99%, Sigma-Aldrich), kẽm sulphat (ZnSO_4 , 99%, Sigma-Aldrich), axit chlorhydric (HCl , 37%, Prolabo), nước khử ion DI (18,2 MΩ, pureLAB).

Thiết bị sử dụng để khảo sát bao gồm:

- Chip điện cực Pt gồm 2 điện cực có dạng chữ T được chế tạo tại Viện Công nghệ Nano (INT), Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh bằng phương pháp quang khắc kết hợp với phún xạ và lift-off (hình 1A, B). Kích thước thiết kế của chip như hình 1A, độ dày trung bình mỗi điện cực là $222 \pm 5 \text{ nm}$ (hình 1C), bám dính tốt trên Si/SiO_2 nhờ vào lớp bám dính titan và điện trở bề mặt $8,1 \Omega$. Hai điện cực của chip Pt sử dụng làm điện cực làm việc (Working electrode - WE) và điện cực đối (Counter electrode - CE) trong tất cả các thí nghiệm đo điện hóa.



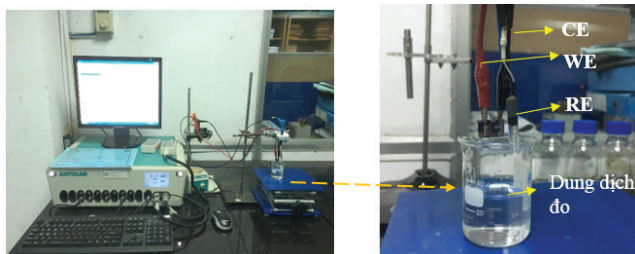
Hình 1. Kích thước thiết kế (A), ảnh thực tế (B) và bề dày (C) chip Pt sau khi được chế tạo tại INT.

- Điện cực tham khảo (RE) Ag/AgCl thương mại (BASi Corporate, Hoa Kỳ) (hình 2).



Hình 2. Điện cực tham khảo Ag/AgCl thương mại.

- Thiết bị đo điện hóa AutoLAB PGSTAT302N (Metrohm AG, Thụy Sĩ) được dùng để thực hiện các phép phân tích nhằm xác định nồng độ ion Fe^{3+} trong nước với hệ đo được lắp đặt như hình 3.



Hình 3. Thiết bị đo điện hóa AutoLAB PGSTAT302N (trái) và hệ đo điện hóa (phải).

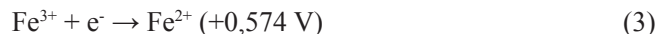
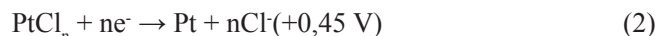
Chuẩn bị dung dịch đo

Chuẩn bị dung dịch gốc Fe^{3+} nồng độ $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ từ muối $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ và nước khử ion (nước DI). Sau đó pha loãng dung dịch gốc thành những dung dịch khảo sát với nồng độ từ $0,3$ đến $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ và chuẩn bị dung dịch nền HCl với những nồng độ khác nhau $0,001 \text{ M}$; $0,005 \text{ M}$; $0,01 \text{ M}$; $0,1 \text{ M}$; $0,5 \text{ M}$; 1 M .

Thông số đo điện hóa

Khảo sát dung dịch nền: dung dịch nền được lựa chọn là dung dịch HCl do tính chất đồng anion với muối sắt. Bên cạnh đó, ion Cl^- có thể oxy hóa - khử nằm ngoài khoảng thế đo. Các dung dịch HCl có nồng độ $0,001 \text{ M}$; $0,005 \text{ M}$; $0,01 \text{ M}$; $0,1 \text{ M}$; $0,5 \text{ M}$; 1 M lần lượt được khảo sát trong dung dịch Fe^{3+} nồng độ $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Khoảng thế được lựa chọn cho thí nghiệm là 900 đến 100 mV , dựa trên thế bán phản ứng khử $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ (có thể oxy hóa - khử tiêu chuẩn là $0,771 \text{ V}$ so với điện cực hydro tiêu chuẩn (SHE) [12], tương ứng với $0,574 \text{ V}$ so với điện cực Ag/AgCl (phương trình (3)). Ngoài ra khoảng thế này còn hạn chế các phản ứng không mong muốn của điện cực Pt với hydro hấp phụ (phương trình (1)), xảy ra ở khoảng $0,25 \text{ V}$ và $0,10 \text{ V}$ so với điện cực hydro thuận nghịch (RHE) ở pH bằng $-0,3$ [13]. Với khoảng thế khảo sát dương hơn $0,1 \text{ V}$ so với Ag/AgCl ($0,297 \text{ V}$ so với SHE), các phản ứng trên có thể tránh được. Bên cạnh đó, trong môi trường điện ly giàu ion Cl^- , điện cực Pt còn tham gia phản ứng tạo phức với ion này ở thế $0,2 \text{ V}$ so với điện cực calomel tiêu chuẩn (SCE) (ứng với $0,45 \text{ V}$ so với

Ag/AgCl) theo phương trình (2) [14]. Do đó, trong khoảng thế khảo sát có thể xuất hiện một hoặc một số đỉnh tương ứng với phản ứng của điện cực platin sử dụng điện cực Ag/AgCl [15].



Khảo sát biên độ xung, bước nhảy điện thế và tần số:

Trong phương pháp SWV, cường độ đỉnh dòng được xác định theo phương trình (4):

$$i = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0}{\sqrt{\pi t_p}} \cdot \Psi(E_{SW}, \Delta E) \quad (4)$$

trong đó, i là cường độ dòng điện, n là đương lượng điện tử; A là diện tích điện cực; D_0 là hệ số khuếch tán; C_0 là nồng độ ban đầu của chất oxy hóa; t_p là thời gian bán xung, bằng $1/2$ chu kỳ xung (τ). Do chu kỳ xung rất ngắn nên tần số xung (f) thường được dùng thay thế cho chu kỳ, với $f = \tau^{-1}$. Hàm số Ψ là hàm không thứ nguyên đặc trưng cho độ cao của cường độ đỉnh dòng và hàm này phụ thuộc vào bước nhảy thế (ΔE) và biên độ xung (E_{SWV}). Hàm số đạt cực đại tại đỉnh dòng, tương ứng với phản ứng của chất điện hóa đạt cực đại [15].

Biên độ xung, bước nhảy điện thế và tần số xung được khảo sát trong dung dịch Fe^{3+} nồng độ $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ trong dung dịch điện ly HCl $0,1 \text{ M}$. Trong khi đó, các thông số như thời gian điện phân (5 giây) và khoảng thế từ 900 - 100 mV được giữ cố định. Biên độ xung (E_{SWV}) được khảo sát với các giá trị 10 - 90 mV . Tần số cùng với bước nhảy thế đặc trưng cho tốc độ quét thế trong phương pháp SWV. Tần số bằng nghịch đảo của chu kỳ τ , đặc trưng cho số xung trong một giây, nghĩa là tần số càng cao, thời gian xung càng ngắn và do đó tốc độ quét càng tăng. Theo phương trình (4), nếu tăng tần số xung, đồng nghĩa với giảm chu kỳ xung, cường độ đỉnh giảm đồ SWV sẽ tăng, từ đó làm tăng độ nhạy của phương pháp. Tuy nhiên, tần số quá lớn sẽ dẫn đến tốc độ quét quá nhanh, làm giảm độ ổn định của phương pháp. Bước nhảy thế (ΔE) được khảo sát với các giá trị $-0,5$ đến -5 mV . Tần số xung (f) được khảo sát với các giá trị 10 , 20 , 25 , 30 , 40 Hz . Mỗi giá trị tần số xung thay đổi được quét một lần (bảng 1).

Bảng 1. Thông số khảo sát SWV trong dung dịch ion Fe^{3+} .

Thông số	Giá trị khảo sát
E_{SWV} (mV)	10, 20, ..., 80, 90
ΔE (mV)	-0,5, -1, -2, -3, -4, -5
f (Hz)	10, 20, 25, 30, 40

Khảo sát theo nồng độ ion Fe^{3+} : các dung dịch Fe^{3+} được khảo sát có nồng độ từ 0,3 đến 5 $mg \cdot L^{-1}$ trong dung dịch nền HCl 0,1 M. Quá trình điện phân kéo dài 5 giây ở 900 mV; xung sóng vuông bắt đầu ở 900 mV, kết thúc ở 100 mV với những thông số (E_{SWV} , ΔE , f) đã được tối ưu. Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần và lấy giá trị trung bình, từ đó tính toán giá trị độ lệch chuẩn.

Từ đó có thể rút ra phương trình đường chuẩn và tìm ra được giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) được tính theo công thức: $LOQ = F\sigma/b$, với b là hệ số góc của đường hồi quy tuyến tính, σ là độ lệch chuẩn của hệ số góc và F là hệ số có giá trị 3 và 10 lần lượt ứng với LOD và LOQ.

Khảo sát các ion gây nhiễu: các thí nghiệm với một số ion gây nhiễu trong dung dịch điện ly HCl 0,1 M bao gồm:

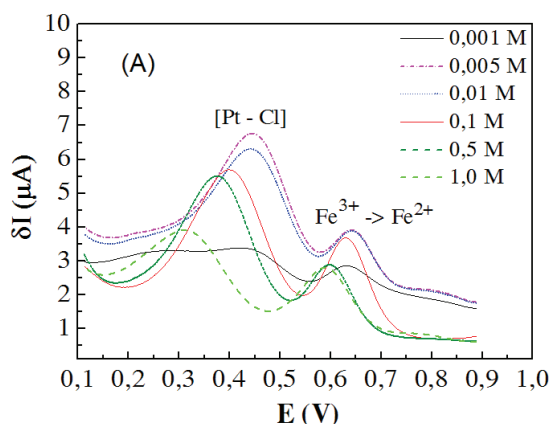
- Thí nghiệm 1: 5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{3+}
- Thí nghiệm 2: 5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{3+} và 50 $mg \cdot L^{-1}$ Na^{+}
- Thí nghiệm 3: 5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{3+} và 50 $mg \cdot L^{-1}$ Ca^{2+}
- Thí nghiệm 4: 5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{3+} và 25 $mg \cdot L^{-1}$ Cu^{2+}
- Thí nghiệm 5: 5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{3+} và 25 $mg \cdot L^{-1}$ Zn^{2+}

Các thông số đo của phương pháp SWV trong các thí nghiệm trên là thông số đã được tối ưu.

Kết quả và thảo luận

Khảo sát theo dung dịch nền

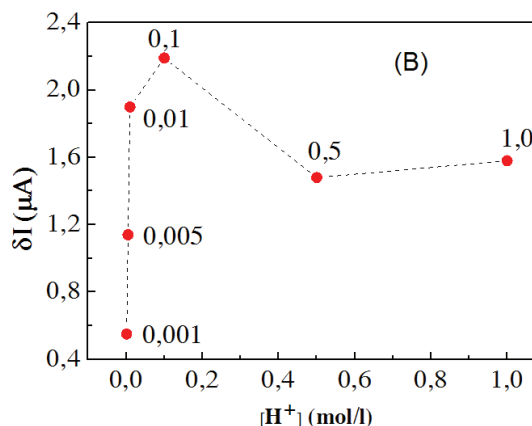
Dung dịch Fe^{3+} 5 $mg \cdot L^{-1}$ lần lượt được khảo sát trong dung dịch nền HCl tại những nồng độ khác nhau: 0,001; 0,005; 0,01; 0,1; 0,5 và 1 M (hình 4). Mỗi dung dịch được điện phân với giá trị thế 900 mV trong 5 giây trước khi thực hiện phép đo SWV. Sau 5 giây, sóng thế được áp vào điện cực làm việc với thế bắt đầu là 900 mV. Mỗi xung sóng vuông có biên độ 20 mV, thời gian bán xung 0,02 giây (tương ứng với một chu kỳ 0,04 giây hay tần số 25 Hz). Bước nhảy thế là -5 mV, ứng với tốc độ quét -125 mV/s.



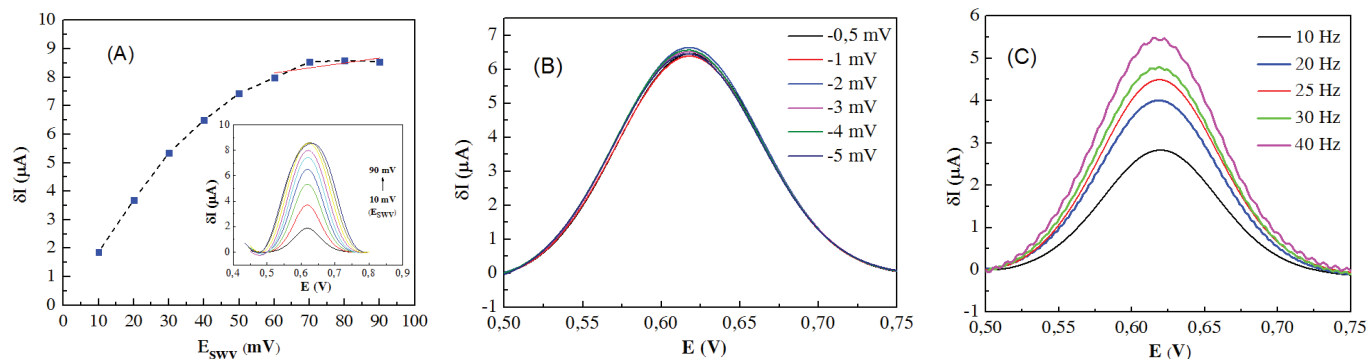
Hình 4A cho thấy giản đồ SWV trong dung dịch Fe^{3+} 5 $mg \cdot L^{-1}$ với nồng độ dung dịch nền HCl ($[H^{+}]$) khác nhau đều xuất hiện 2 đỉnh dòng. Đỉnh dòng thứ nhất ($I_{Fe(III)}$) tại thế khoảng +0,65 V đặc trưng cho phản ứng trao đổi ion $Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$. Đỉnh dòng thứ hai (I_{Pt-Cl}) (đỉnh dòng không mong muốn) tại thế khoảng +0,45 V, đặc trưng cho phản ứng của điện cực Pt với ion Cl^{-} . Tuy nhiên, khi nồng độ dung dịch nền HCl thay đổi thì cường độ đỉnh dòng thay đổi và có sự dịch chuyển các cường độ đỉnh dòng về phía âm khi tăng dần nồng độ $[H^{+}]$. Nguyên nhân có thể là do sự tích điện lớp điện kép tại bề mặt điện cực tham khảo Ag/AgCl dẫn đến luôn có dòng tụ điện (dòng dư) gây ra hiện tượng chênh lệch đường giữa các đường cong cực phổ. Khi đó, thời gian dòng dư giải phóng hoàn toàn để đạt đến trạng thái toàn bộ ion Fe^{3+} đạt đủ năng lượng hoạt hóa và sự trao đổi electron trở nên chậm hơn, kết quả làm dịch chuyển hai đỉnh dòng $I_{Fe(III)}$ và I_{Pt-Cl} về phía âm hơn. Khi nồng độ H^{+} lớn hơn 0,1 M, phản ứng oxy hóa khử Fe^{3+} về Fe^{2+} xảy ra tương đối khó khăn (tại thế điện cực 0,6 V). Khi nồng độ H^{+} nhỏ hơn 0,1 M, phản ứng oxy hóa khử Fe^{3+} về Fe^{2+} xảy ra dễ dàng hơn (tại thế điện cực 0,65 V). Tuy nhiên, giá trị dòng tụ vẫn còn tương đối cao. Khi nồng độ H^{+} bằng 0,1 M, dòng tụ thấp và cường độ đỉnh dòng ($I_{Fe(III)}$) đạt giá trị cao nhất so với những nồng độ khác (hình 4B). Mặt khác, sự tăng dần đường cong cực phổ theo chiều âm mà không nằm ngang là do một lượng rất nhỏ ion Fe^{3+} ngẫu nhiên có đủ năng lượng hoạt hóa đi vào trao đổi electron với điện cực Pt và do có sự khử các tạp chất có thể có trong dung dịch (oxy hoặc Cu^{2+} ...). Từ các kết quả trên, dung dịch HCl 0,1 M được chọn làm dung dịch nền cho tất cả các thí nghiệm.

Khảo sát theo biên độ xung, bước nhảy thế và tần số xung

Biên độ xung (E_{SWV}), bước nhảy thế (ΔE) và tần số xung (f) được khảo sát trong dung dịch Fe^{3+} 5 $mg \cdot L^{-1}$ và dung dịch nền HCl 0,1 M (bảng 1) như hình 5.



Hình 4. Giản đồ SWV trong dung dịch Fe^{3+} 5 $mg \cdot L^{-1}$ với các dung dịch nền HCl khác nhau (A) và sự phụ thuộc giữa cường độ đỉnh dòng vào nồng độ $[H^{+}]$ trong dung dịch khảo sát (B).



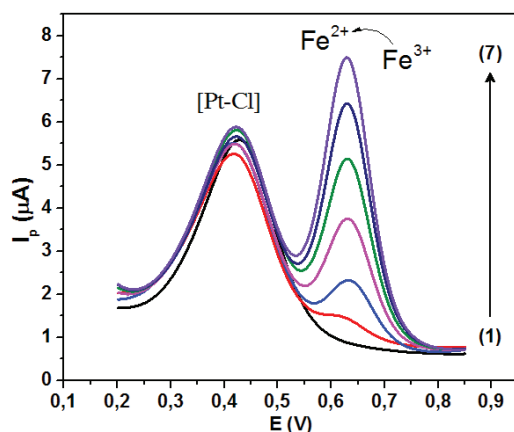
Hình 5. Giảm đồ SWV thể hiện sự thay đổi cường độ đỉnh dòng ($I_{\text{Fe(III)}}$) theo biên độ xung E_{swv} (A), bước nhảy thế ΔE (B) và tần số xung f (C) trong dung dịch Fe^{3+} 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ và dung dịch nền HCl 0,1 M.

Hình 5A cho thấy biên độ xung càng lớn thì cường độ đỉnh dòng càng tăng. Khi E_{swv} tăng từ 10 đến 40 mV thì $I_{\text{Fe(III)}}$ tăng nhanh ($\sim 5 \mu\text{A}$). Tuy nhiên, khi biên độ tăng từ 40-60 mV thì $I_{\text{Fe(III)}}$ tăng chậm ($\sim 1,5 \mu\text{A}$) và $I_{\text{Fe(III)}}$ gần như không thay đổi nhiều khi $E_{\text{swv}} \geq 60 \text{ mV}$ ($\sim 0,5 \mu\text{A}$). $I_{\text{Fe(III)}}$ tại vị trí thế 0,63 V tăng dần theo chiều tăng của biên độ xung và thể hiện rõ nhất (đỉnh nhọn) tại 60 mV. Bên cạnh đó, cường độ đỉnh dòng không thay đổi khi thay đổi bước nhảy điện thế từ -0,5 đến -5 mV (hình 5B). Điều này cũng đã được J.G. Osteryoung và R.A. Osteryoung nhắc đến trong công bố của mình vào năm 1985 [15]. Tần số xung nghiệm đúng phương trình (4) trong khoảng tần số từ 10 đến 40 Hz. Tuy nhiên với những tần số từ 30 đến 40 Hz làm nhiễu tín hiệu. Giảm đồ thu được từ tần số 25 Hz có độ ổn định cao, tín hiệu ít nhiễu (hình 5C). Trong các thí nghiệm của các nhóm nghiên cứu khác, tần số xung được lựa chọn ở rất nhiều giá trị khác nhau từ 10 Hz đến vài trăm Hz, thậm chí lên đến 1000 Hz khi sử dụng điện cực đĩa xoay [15]. Giảm đồ ứng với tần số 25 Hz cho tín hiệu có độ nhiễu rất thấp, đường nền không cao, đỉnh dòng ứng với phản ứng của Fe^{3+} có cường độ cao.

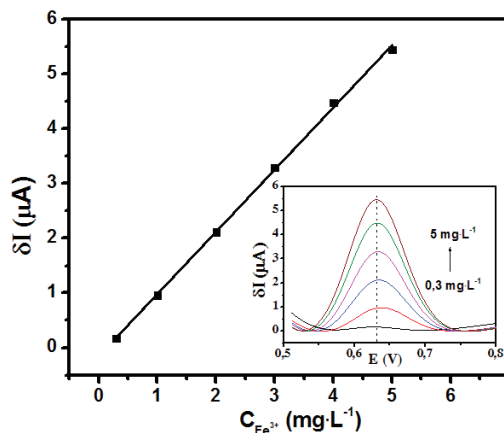
Khảo sát theo nồng độ dung dịch Fe^{3+}

Với các thông số biên độ xung, bước nhảy thế và tần số xung lần lượt ứng với các giá trị 60 mV, -2 mV và 25 Hz, quá trình quét và ghi nhận tín hiệu trong quy trình SWV có tổng cộng 400 xung với thời gian mỗi xung là 0,04 giây, thời gian cho quá trình này là 16 giây. Từ các thông số trên, dung dịch Fe^{3+} với nồng độ từ 0,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ đến 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ trong dung dịch nền 0,1 M HCl được khảo sát để tìm ra mối quan hệ giữa nồng độ sắt và cường độ dòng.

Hình 6 cho thấy khi nồng độ Fe^{3+} tăng dần từ 0,3-5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ thì $I_{\text{Fe(III)}}$ tăng tuyến tính. Với các giá trị $I_{\text{Fe(III)}} - I_{\text{blank}}$, đường chuẩn thể hiện sự phụ thuộc cường độ đỉnh dòng theo nồng độ ion Fe^{3+} tương ứng được xây dựng, trong đó, I_{blank} là cường độ đỉnh dòng trong dung dịch Fe^{3+} 0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ và nền mẫu HCl 0,1 M (mẫu blank).



Hình 6. Giảm đồ SWV của dung dịch Fe^{3+} tại các nồng độ khác nhau: (1) Nền mẫu; (2) 0,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (3) 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (4) 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (5) 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (6) 4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (7) 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Hình 7. Sự phụ thuộc cường độ đỉnh dòng (I_p) vào nồng độ Fe^{3+} trong dung dịch nền HCl 0,1 M.

Đường biểu diễn sự phụ thuộc nồng độ Fe^{3+} vào cường độ dòng (hình 7) có phương trình:

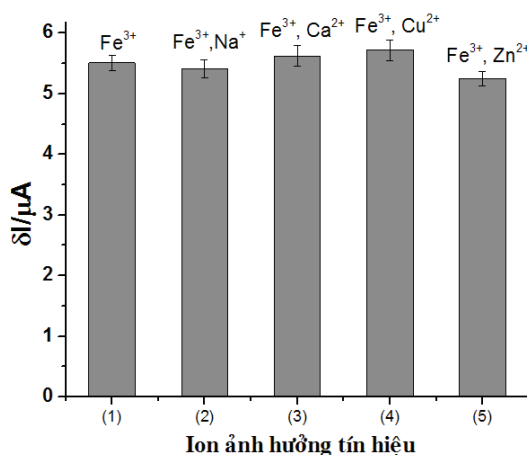
$$I_{\text{Fe(III)}} = 1,1214 \cdot C - 0,0987 \text{ với } R^2 = 0,9986 \quad (5)$$

Từ phương trình (5), giá trị LOD tính được là 0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

và giá trị LOQ là $0,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ với hệ số $R^2 = 0,9986$. Giá trị LOD này thấp hơn so với nghiên cứu của Lu và cộng sự vào năm 2013 với giới hạn phát hiện đạt được là $0,112 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bằng phương pháp SWV [8]. Ngoài ra, bằng việc sử dụng điện cực Pt, Jin và cộng sự với phương pháp EM_2C_2 (Electrochemical Measurement of multivalent Cations concentration) đã tìm ra giới hạn phát hiện đối với lượng tổng ion Fe(II, III) trong nước $1,12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [16].

Ảnh hưởng của các ion khác

Kết quả khảo sát sự nhiễu tạp của các ion kim loại phổ biến trong nước bao gồm: Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} được biểu diễn trên hình 8. Kết quả tính toán cho thấy không có sự ảnh hưởng đáng kể đến tín hiệu dòng trong quá trình oxy hóa từ Fe^{3+} về Fe^{2+} (độ lệch chuẩn tương đối nhỏ hơn 5%). Độ lệch chuẩn tương đối với các ion Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} lần lượt là: 1,80%; 2,01%; 3,83%; 4,70%. Kết quả này chứng minh khả năng chọn lọc tốt của phương pháp SWV sử dụng điện cực Pt trong phân tích Fe^{3+} . Kết quả cũng tương đồng với các công bố trước đó, sử dụng điện cực Au và Bi [9, 10].



Hình 8. Ảnh hưởng của các ion nhiễu đến tín hiệu dòng Fe^{3+} .

Kết luận

Phương pháp quét thế sóng vuông đã thể hiện ưu điểm vượt trội trong việc định lượng với thời gian đo ngắn (16 giây cho quá trình quét và ghi nhận tín hiệu), độ ổn định cao (độ lệch chuẩn ở mỗi dung dịch thấp), tín hiệu ít bị nhiễu bởi các yếu tố bên ngoài. Giá trị độ lệch chuẩn ở mỗi dung dịch khá thấp cho thấy phương pháp có độ lặp lại cao.

Với phương pháp quét thế sóng vuông, điện cực platin màng mỏng có thể được sử dụng để xác định nồng độ Fe^{3+} trong nước với giới hạn phát hiện thấp $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ và giới hạn định lượng $0,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ phù hợp với tiêu chuẩn của WHO về hàm lượng Fe^{3+} trong nước sinh hoạt tối đa là $0,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Báo cáo này là nghiên cứu cơ bản, mở ra hướng đi mới trong việc định lượng Fe^{3+} , sự ảnh hưởng của nền mẫu thực địa rất phức tạp (bao gồm các hợp chất vô cơ và hữu cơ) cần được nghiên cứu chuyên sâu hơn.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Bộ KH&CN đã hỗ trợ kinh phí cho nghiên cứu này thông qua đề tài cấp nhà nước mã số 15/2017/ĐTĐL.CN-XHTN thuộc Chương trình phát triển Vật lý.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.R. Taylor (1964), "Abundance of elements in the crust: A new table", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, pp.1273-1285.
- [2] F.M.M. Morel and N.M. Price (2003), "The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans", *Science*, **300**(5621), pp.944-947.
- [3] WHO (1996), *Guidelines for Drinking-Water Quality - Second Edition - Volume 2 - Health Criteria and Other Supporting Information*, **2**(1152404), p.15.
- [4] C.O. Moses, A.T. Herlihy, J.S. Herman, and A.L. Mills (1988), "Ion-chromatographic analysis of mixtures of ferrous and ferric iron", *Talanta*, **35**(1), pp.15-22.
- [5] Y. Du, M. Chen, Y. Zhang, F. Luo, C. He, M. Li, and X. Chen (2013), "Determination of iron(III) based on the fluorescence quenching of rhodamine B derivative", *Talanta*, **106**, pp.261-265.
- [6] M. Lu, N.V. Rees, A.S. Kabakaev, and R.G. Compton (2012), "Determination of Iron: Electrochemical Methods", *Electroanalysis*, **24**(8), pp.1693-1702.
- [7] C.M.G. van den Berg and Z.Q. Huang (1984), "Determination of iron in seawater using cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection with the hanging mercury drop electrode", *J. Electroanal. Chem.*, **177**(1-2), pp.269-280.
- [8] M. Lu and R.G. Compton (2013), "Voltammetric Determination of Iron(III) in Water", *Electroanalysis*, **25**(5), pp.1123-1129.
- [9] X. Hu, D. Pan, M. Lin, H. Han, and F. Li (2016), "Graphene oxide-assisted synthesis of bismuth nanosheets for catalytic stripping voltammetric determination of iron in coastal waters", *Microchim. Acta*, **183**(2), pp.855-861.
- [10] Y. Zhu, D. Pan, X. Hu, H. Han, M. Lin, and C. Wang (2017), "An electrochemical sensor based on reduced graphene oxide/gold nanoparticles modified electrode for determination of iron in coastal waters", *Sensors Actuators, B Chem.*, **243**, pp.1-7.
- [11] Y. Zhu, X. Hu, D. Pan, H. Han, M. Lin, Y. Lu, C. Wang, and R. Zhu (2018), "Speciation determination of iron and its spatial and seasonal distribution in coastal river", *Sci. Rep.*, **8**(1), pp.1-9.
- [12] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (1985), "International Union of P and Applied C", *Standard potentials in aqueous solution*, **1**, pp.1-11.
- [13] R.S. Patil, V.A. Juvekar, and V.M. Naik (2011), "Oxidation of chloride ion on platinum electrode: Dynamics of electrode passivation and its effect on oxidation kinetics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(23), pp.12946-12959.
- [14] N. Priyantha and S. Malavipathirana (1996), "Effect of chloride ions on the electrochemical behaviour of platinum surfaces", *J. Natl. Sci. Found. Sri Lanka*, **24**(3), pp.237-246.
- [15] J.G. Osteryoung and R.A. Osteryoung (1985), "Square Wave Voltammetry", *Anal. Chem.*, **57**(1), pp.101-110.
- [16] X. Jin and G.G. Botte (2009), "Electrochemical technique to measure Fe(II) and Fe(III) concentrations simultaneously", *J. Appl. Electrochem.*, **39**(10), pp.1709-1717.