

ĐÁP ỨNG VON-AMPE HÒA TAN ANOT CỦA THỦY NGÂN TRÊN ĐIỆN CỰC PASTE CARBON PHỦ MÀNG Au-Cu *in situ*

Đến tòa soạn 29-9-2020

Nguyễn Thị Nhi Phương

Khoa Hoá – Sinh – Môi trường, Trường Đại học Phạm Văn Đồng, tỉnh Quảng Ngãi

Nguyễn Thị Nhi Phương, Nguyễn Văn Hợp, Hoàng Thái Long

Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, thành phố Huế

SUMMARY

ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC RESPONSE OF MERCURY AT PASTE CARBON COATED WITH *in situ* Au-Cu FILM

Mercury (Hg) anodic stripping voltammetric response at paste carbon electrode coated with gold-copper mixed film prepared *in situ* (Au-CuFE/CP) was investigated. The influence of factors on mercury stripping peak current (I_p) in differential pulse anodic stripping voltammetry (DP-ASV) using Au-CuFFE/CP such as $HClO_4$ electrolyte concentration, deposition potential and deposition time, clean potential and clean time was studied. Under the deposition potential of -800 mV, deposition time of 180 s and suitable conditions, the method gained good repeatability of mercury stripping peak current (I_p) with the RSD of 5.8 % ($n = 20$) and low detection limit (LOD) of 0.13 $\mu\text{g/L}$. There was good linear correlation between the stripping peak current and Hg^{II} concentration in the range of 0.13 - 5 $\mu\text{g/L}$ ($R^2 = 0,999$). The Au-CuFE/CP got more advantages than gold film electrode prepared *in situ* on glassy carbon or paste carbon solid disk substrates due to using lower Au^{III} concentration, shorter deposition time and getting higher repeatability and lower detection limit.

Keywords: gold-copper film electrode, mercury, anodic stripping voltammetry.

1. MỞ ĐẦU

Trong tự nhiên thủy ngân (Hg) tồn tại ở dạng nguyên tố, vô cơ và hữu cơ. Mỗi dạng tồn tại của thủy ngân có khả năng tích lũy sinh học và mức độ độc hại khác nhau đối với sinh vật và người. Nồng độ tối đa cho phép của Hg trong nước uống theo tiêu chuẩn của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US – EPA) và QCVN 01:2009/BYT đều 1 $\mu\text{g/L}$ [1], [4]. Để xác định lượng vết (< mg/L) và siêu vết (< $\mu\text{g/L}$) Hg, người ta thường dùng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kết hợp với hệ hóa hơi lạnh (CV-AAS) hoặc quang phổ huỳnh quang nguyên tử kết hợp với hệ hóa hơi lạnh (CV-AFS) [2], [8]. Các phương pháp này tuy đạt

được độ nhạy cao, nhưng quy trình phân tích và hệ thiết bị khá phức tạp, chi phí cao [3], [11]. Trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu cho thấy, có thể xác định được Hg bằng các phương pháp von-ampe hòa tan, điển hình là von-ampe hòa tan anot (ASV). Phương pháp này có nhiều ưu điểm như độ nhạy cao, thao tác thí nghiệm đơn giản, chi phí thiết bị và phân tích thấp... [3], [11]. Các loại điện cực vàng (AuE), màng vàng (AuFE), điện cực vàng biến tính (modified gold electrode) và một vài trường hợp sử dụng điện cực màng đồng (CuFE) làm điện cực làm việc cho phương pháp ASV để xác định lượng vết Hg. Lợi dụng khả năng tạo hỗn hống của Au và Cu với Hg,

nên Hg được làm giàu hiệu quả trên các loại điện cực Au và Cu [5], [6], [7]. Song, hầu hết các nghiên cứu trên đều sử dụng vật liệu nền cho điện cực màng Au, màng Cu là than thủy tinh (glassy carbon/GC). Trong khi đó, paste carbon/PC (hay than nhão) đã được thừa nhận là loại vật liệu có độ dẫn điện tốt, không thua kém vật liệu than thủy tinh, nhưng hầu như chưa được quan tâm nghiên cứu. Mặt khác, PC còn có thêm ưu điểm là nó mềm, nên dễ tự chế tạo điện cực trong phòng thí nghiệm và dễ tạo ra bề mặt điện cực mới, sạch bằng cách mài nhẹ trên các giấy bóng mềm chuyên dụng.

Bài báo này đưa ra các kết quả khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố (hay các điều kiện thí nghiệm) đến đáp ứng hòa tan của Hg trong phương pháp ASV dùng điện cực màng vàng – đồng được tạo ra theo kiểu *in situ* trên nền đĩa paste carbon (ký hiệu là Au-CuFE/CP) để hướng đến xây dựng quy trình phân tích lượng vết Hg trong các mẫu nước (nước tự nhiên, nước ăn uống...).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Tất cả các hóa chất được sử dụng đều là hóa chất tinh khiết dùng cho phân tích của hãng Merck (Đức). Paste carbon (CP) dùng làm vật liệu điện cực nền được tạo ra từ bột graphit có kích thước hạt < 20 μm và dầu paraffin (Sigma-Aldrich, Hoa Kỳ) với tỷ lệ phối trộn thích hợp. Nước sạch dùng để pha chế hóa chất và rửa dụng cụ thủy tinh là nước cất 2 lần (Aquatron, England). Trước khi sử dụng, các dụng cụ thủy tinh đều được làm sạch bằng cách ngâm trong dung dịch HNO_3 1:2 trong 4 - 6 giờ (hoặc qua đêm), rồi tráng rửa lại bằng nước sạch trước khi sử dụng.

Các thí nghiệm theo phương pháp ASV đều được thực hiện trên hệ thiết bị phân tích điện hóa 797 VA Computrace (Metrohm, Thụy Sĩ) đi kèm với bình điện phân (dung tích 50 mL) và hệ 3 điện cực (điện cực làm việc là điện cực Au-CuFE/CP, điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl 3 M và điện cực phụ trợ dây Pt). Thiết bị này được ghép nối với máy tính và được điều khiển bằng phần mềm 797 VA Computrace Software 1.3 với các điều kiện lựa chọn được đưa vào từ bàn phím.

2.2. Chuẩn bị điện cực làm việc

(i) **Điện cực nền:** Điện cực đĩa CP được chuẩn bị bằng cách trộn đều bột graphite với dầu paraffin theo tỷ lệ 6:4 (w/w hay khối lượng/khối lượng), rồi được nhồi chặt vào vỏ điện cực tự chế bằng ống Teflon rỗng có đường kính trong 3 mm (phần trên ống Teflon được ghép với ống hợp kim Inox 304 sao cho dễ lắp vào giá điện cực của hệ thiết bị). Tiếp theo, mài nhẹ bề mặt PC của điện cực trên giấy bóng sạch để tạo mặt phẳng. Cuối cùng rửa điện cực bằng nước sạch và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

(ii) **Điện cực làm việc:** Trong phương pháp ASV, điện cực Au-CuFE/CP được tạo ra theo kiểu *in situ*, tức là tạo ra ngay trong dung dịch nghiên cứu chứa trong bình điện phân ở giai đoạn làm giàu. Trong giai đoạn này, dung dịch nghiên cứu (chứa Hg^{II} , thành phần nền, Au^{III} , Cu^{II}) được điện phân ở thế và thời gian xác định, và trong thời gian đó, điện cực CP quay với tốc độ không đổi. Lúc này xảy ra phản ứng khử đồng thời Hg^{II} và các ion kim loại (Au^{III} và Cu^{II}) tạo ra màng Au-Cu *in situ* trên bề mặt PC (hay tạo thành điện cực Au-CuFE/CP) và Hg được tích lũy (hay làm giàu) trên điện cực do tạo thành các hỗn hống với Au và Cu. Kết thúc mỗi phép đo, bề mặt điện cực CP được làm sạch bằng điện hóa: áp lên bề mặt điện cực một thế đủ dương (thế làm sạch E_{clean}) trong một thời gian xác định (thời gian làm sạch t_{clean}) để hòa tan hoàn toàn các kim loại (Au, Cu, lượng vết Hg và các kim loại khác có thể có). Sau một loạt phép đo, làm mới bề mặt điện cực CP bằng cách mài nhẹ trên giấy bóng sạch và rửa bằng nước sạch.

2.3. Tiến trình của phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân

Nhúng điện cực CP, điện cực so sánh và điện cực đối vào bình điện phân chứa dung dịch nghiên cứu và thực hiện phương pháp ASV theo hai giai đoạn.

Giai đoạn làm giàu: Điện phân dung dịch nghiên cứu gồm HClO_4 (thành phần nền), hỗn hợp Au^{III} , Cu^{II} và Hg^{II} trong bình điện phân với hệ 3 điện cực ở -800 mV (gọi là thế điện phân làm giàu E_{dep}) trong thời gian 180 s (thời gian

điện phân làm giàu (t_{dep}). Trong thời gian đó, điện cực làm việc được quay với tốc độ (ω) không đổi, 2000 rpm (vòng/phút). Trong nghiên cứu trước đây với điện cực nền là đĩa than thủy tinh, chúng tôi đã tìm được tỉ lệ nồng độ Au^{III}/Cu^{II} ($mg.L^{-1}/mg.L^{-1}$) thích hợp là 4/1 và sử dụng nồng độ Au^{III} là 0,2 mg/L [12]. Trong nghiên cứu này, tỉ lệ đó được cố định.

Trong giai đoạn làm giàu, Au^{III} và Cu^{II} trong dung dịch (ở nồng độ cao hơn nhiều so với Hg^{II}) sẽ bị khử thành kim loại bám trên bề mặt PC tạo thành điện cực Au-CuFE/CP. Đồng thời, Hg^{II} trong dung dịch cũng bị khử thành Hg kim loại tích lũy (hay được làm giàu) trên bề mặt điện cực làm việc. Kết thúc thời gian làm giàu, ngừng khuấy điện cực 5 – 15 s (thời gian cân bằng t_{equal}) để dung dịch yên tĩnh và bề mặt điện cực ổn định (lúc này thế điện cực làm việc vẫn giữ nguyên ở thế E_{dep}).

Giai đoạn hòa tan: Kết thúc thời gian cân bằng, quét thế biến thiên tuyến tính theo chiều dương dần từ -100 mV đến 1000 mV với tốc độ không đổi (gọi là tốc độ quét thế v , mV/s) để hòa tan Hg khỏi bề mặt điện cực, đồng thời ghi đáp ứng (hay tín hiệu) von-ampe hòa tan của Hg theo kỹ thuật xung vi phân (differential pulse hay mode DP) với các thông số kỹ thuật thích hợp. Đường von-ampe hòa tan có dạng đỉnh (peak). Kết thúc giai đoạn hòa tan, trước khi tiến hành phép đo tiếp theo, cần làm sạch bề mặt điện cực CP bằng cách áp lên điện cực thế làm sạch +600 mV (thế làm sạch E_{clean}) trong thời gian 20 s (thời gian làm sạch t_{clean}) để hòa tan hoàn toàn các kim loại Au, Cu và lượng vết Hg khỏi bề mặt điện cực CP.

Xác định thế đỉnh (E_p) và cường độ dòng đỉnh hòa tan (I_p) của Hg từ đường von-ampe hòa tan thu được. E_p là tín hiệu dùng cho phân tích định tính, I_p là tín hiệu dùng để định lượng Hg trong dung dịch nghiên cứu. Trong mọi trường hợp, luôn bỏ kết quả của phép ghi đầu tiên, vì nó thường không ổn định. Điều này cũng tương tự như một số nghiên cứu trước đây và được giải thích là do, trong phép đo đầu tiên, bề mặt điện cực làm việc chưa ổn định. Toàn bộ tiến trình phương pháp von-ampe hòa tan xung vi phân (viết tắt là DP-ASV) được thực hiện tự động

trên hệ thiết bị Metrohm 797 VA Computrace (Thụy Sĩ).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ $HClO_4$

Khi tăng nồng độ $HClO_4$ ($[HClO_4]$) trong khoảng 10^{-4} - 5.10^{-3} M, dòng đỉnh hòa tan của Hg (I_p) tăng và hầu như không thay đổi khi $[HClO_4]$ lớn hơn 5.10^{-3} M (bảng 1). Thực tế, ở những nồng độ $HClO_4$ lớn hơn 10^{-2} M, xảy ra sự khử ion H^+ thành H_2 ở thế điện phân làm giàu $E_{dep} = -1000$ mV, nên có thể ảnh hưởng đến sự làm giàu Hg. Nồng độ $HClO_4$ khoảng 10^{-3} - 5.10^{-3} M là thích hợp.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ $HClO_4$ đến I_p của $Hg^{(*)}$

C_{HClO_4} (M)	10^{-4}	5.10^{-4}	10^{-3}	5.10^{-3}	10^{-2}	5.10^{-2}
I_p (μA)	2,52	3,55	4,10	4,43	4,43	4,30
RSD (%)	2,4	0,7	1,3	1,3	1,6	4,4
n	2,4	0,7	1,3	1,3	1,6	4,4

(*) Các giá trị I_p trong bảng là giá trị trung bình của 4 phép đo lặp lại; RSD: Độ lệch chuẩn tương đối.

ĐKTN (điều kiện thí nghiệm): Điện cực Au-CuFE/CP; Nồng độ Hg^{II} là $[Hg^{II}] = 5 \mu g/L$; $[Au^{III}] = 0,2$ mg/L; $[Cu^{II}] = 0,05$ mg/L; $E_{dep} = -1000$ mV; $t_{dep} = 170$ s; $\omega = 2000$ rpm; Mode DP: $t_{equal} = 15$ s; U_{ampli} (biên độ xung vi phân) = 70 mV; t_{pulse} (bề rộng xung) = 40 ms; U_{step} (bước thế) = 6 mV; v (tốc độ quét thế) = 25 mV/s; Khoảng quét thế $E_{range} = -100$; đến +1000 mV; Làm sạch điện cực: $E_{clean} = +800$ mV; $t_{clean} = 20$ s.

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

Ảnh hưởng của thế điện phân làm giàu (E_{dep})
Thế điện phân làm giàu (E_{dep}) và thời gian điện phân làm giàu (t_{dep}) là 2 yếu tố quan trọng trong phương pháp ASV. Ở thế E_{dep} đủ âm, Hg^{II} sẽ bị khử về Hg kim loại và nó tạo hỗn hống với hỗn hợp kim loại Au-Cu trên bề mặt điện cực làm việc. Song, ở các thế E_{dep} khác nhau, vi cấu trúc của màng kim loại hỗn hợp Au-Cu trên bề mặt CP có thể khác nhau và do đó, ảnh hưởng khác nhau đến hiệu quả làm giàu Hg trên bề mặt điện cực cũng như giai

đoạn hòa tan tiếp theo. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của E_{dep} trong khoảng -600 đến -1100 mV cho thấy, dòng đỉnh hòa tan của Hg (I_p) tăng dần từ -600 mV đến -900 mV (hình 1); Song, độ lặp lại của I_p kém hơn ở những E_{dep} âm hơn -900 mV với $RSD \geq 6,3 \%$ ($n = 3$). Có thể do ở các thế âm hơn -900 mV, sự khử ion H^+ bắt đầu xảy ra, tạo thành các vi bọt khí H_2 trên bề mặt điện cực và do đó, làm giảm hiệu quả quá trình làm giàu. Thế điện phân làm giàu thích hợp là -800 mV. Ở thế này, I_p của Hg là 3,96 μA và lặp lại tốt với $RSD = 3,7 \%$ ($n = 3$).

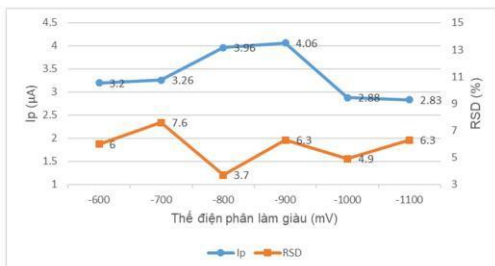
Ảnh hưởng thời gian điện phân làm giàu (t_{dep})
Dòng đỉnh hòa tan I_p của Hg tăng tuyến tính theo thời gian điện phân làm giàu (t_{dep}) trong khoảng 160 – 220 s (bảng 2). Dòng I_p tỉ lệ thuận với t_{dep} theo phương trình hồi quy tuyến tính $I_p = (2,05 \pm 0,22) + (0,010 \pm 0,001)t_{dep}$; $R^2 = 0,987$; $p < 0,00001$ (sau dấu \pm là biên giới tin cậy 95%). Song, I_p của Hg đạt được độ lặp lại tốt hơn trong khoảng $t_{dep} = 180 - 230$ s với $RSD < 2 \%$ (bảng 2). Để giảm thời gian phân tích, $t_{dep} = 180$ s là thích hợp.

Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian điện phân làm giàu đến I_p của Hg^(*)

t_{dep} (s)	160	170	180	190	200	210	220	230
I_p (μA)	3,60	3,74	3,81	3,93	4,01	4,17	4,21	4,28
RSD (%, n = 3)	6,8	3,9	0,7	1,5	0,4	0,9	1,2	0,8

(*) Các giá trị I_p trong bảng là trung bình số học của 3 phép đo lặp lại ($n = 3$);

ĐKTN: $[HClO_4] = 5.10^{-3}$ M; $E_{dep} = -800$ mV; Các ĐKTN khác: Như ở bảng 1.



Hình 1. Các đường DP-ASV của Hg^(*) ở các thế điện phân làm giàu khác nhau

(*) Các giá trị I_p trong bảng là trung bình số học của 3 phép đo lặp lại ($n = 3$);

ĐKTN: $[HClO_4] = 5.10^{-3}$ M; Các ĐKTN khác: Như ở bảng 1.

3.3. Ảnh hưởng của thế và thời gian làm sạch

Ảnh hưởng của thế làm sạch (E_{clean})

Khi không có giai đoạn làm sạch, độ lặp lại của dòng đỉnh hòa tan của Hg (I_p) rất kém, nên cần thiết phải có giai đoạn làm sạch. Kết quả khảo sát thế làm sạch E_{clean} trong khoảng 500 – 1100 mV (với thời gian làm sạch t_{clean} 20 s) cho thấy, ở những thế âm hơn 800 mV và dương hơn 900 mV, I_p của Hg đều giảm và độ lặp lại kém (bảng 3). Thế làm sạch thích hợp là 800 – 900 mV.

Bảng 3. Ảnh hưởng của thế làm sạch E_{clean} đến I_p của Hg^(*)

E_{clean} (mV)	500	600	700	800	900	1000	1100
I_p (μA)	3,31	3,59	3,35	4,12	4,48	1,53	2,09
RSD (% , n = 3)	6,6	8,6	4,9	2,5	3,9	7,5	37,5

(*) Các giá trị I_p trong bảng là trung bình số học của 3 phép đo lặp lại ($n = 3$);

$[Hg^{II}] = 5 \mu g/L$; $[HClO_4] = 5.10^{-3}$ M; $[Au^{III}] = 0,2 \mu g/L$; $[Cu^{II}] = 0,05 \mu g/L$; $E_{dep} = -800$ mV; $t_{dep} = 180$ s; Các ĐKTN khác: như ở bảng 1.

Ảnh hưởng của thời gian làm sạch (t_{clean})

Ở thế làm sạch $E_{clean} = 800$ mV, khi tăng thời gian làm sạch t_{clean} từ 10 đến 60 s, độ lặp lại của I_p tăng dần, tức là RSD giảm dần từ 11,9 đến 0,5 %. Thực tế, khi $t_{clean} \geq 30$ s, I_p như nhau hầu như không thay đổi và lặp lại tốt. Thời gian t_{clean} được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo là 40 s. $I_p = 3,53$ (μA); $RSD = 2,3 \%$

3.4. Độ lặp lại, giới hạn phát hiện và khoảng tuyến tính

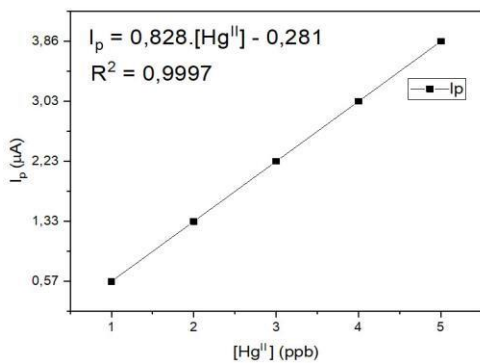
- **Độ lặp lại:** Độ lặp lại của dòng đỉnh hòa tan của Hg (I_p) được đánh giá qua RSD khi ghi lặp lại 20 lần ($n = 20$) đối với dung dịch có $[Hg^{II}] = 5 \mu g/L$. Kết quả cho thấy, I_p có độ lặp lại tốt với $RSD = 5,8 \%$.

- **Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ):** LOD của phương pháp DP-ASV dùng điện cực Au-CuFE/CP được xác định theo quy tắc 3σ và dựa vào hồi quy tuyến tính:

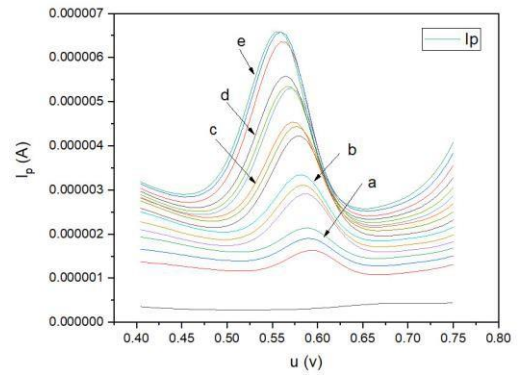
LOD = $3S_y/b$; Trong đó, S_y là sai số chuẩn của dòng đỉnh hòa tan của Hg (I_p), b là độ dốc của đường hồi quy tuyến tính giữa I_p và $[Hg^{II}]$ [9]. Ở thế $E_{dep} = -800$ mV trong thời gian $t_{dep} = 180$ s, thế làm sạch điện cực $E_{clean} = 800$ mV trong thời gian làm sạch $t_{clean} = 40$ s và các ĐKTN thích hợp khác như ở bảng 1, phương pháp đạt được LOD = 0,13 $\mu\text{g/L}$. Với chấp nhận rằng, LOQ = (3 – 4)LOD [9], phương pháp DP-ASV đạt được LOQ = 0,4 $\mu\text{g/L}$. Với các giá trị LOD khá thấp đó, có thể cho rằng, phương pháp DP-ASV dùng điện cực Au-CuFE/CP đạt được độ nhạy khá cao và có thể dùng để xác định lượng vết và siêu vết Hg trong các mẫu nước tự nhiên, nước sinh hoạt...

So sánh với điện cực màng đơn kim loại AuFE/GC (màng Au *in situ* trên nền đĩa than thủy tinh, điện cực Au-CuFE/CP có nhiều ưu điểm hơn: sử dụng nồng độ Au^{III} thấp hơn (0,2 mg/L so với 0,5 mg/L); thời gian điện phân làm giàu t_{dep} ngắn hơn (180 s so với 270 s); LOD thấp hơn (0,13 $\mu\text{g/L}$ so với 0,17 $\mu\text{g/L}$) và độ lặp lại tốt hơn (RSD < 6 % so với < 10 %, $n = 20$ ở $[Hg^{II}] = 5 \mu\text{g/L}$).

- *Khoảng tuyến tính*: Ở các ĐKTN thích hợp, trong khoảng $[Hg^{II}] = 0,13 - 5 \mu\text{g/L}$, giữa I_p và $[Hg^{II}]$ có tương quan tuyến tính tốt với hệ số xác định $R^2 = 0,999$ (mức ý nghĩa thống kê $p < 0,0001$). So với điện cực Au-CuFE/GC (khoảng tuyến tính 0,09 - 15 $\mu\text{g/L}$), điện cực Au-CuFE/CP đạt được khoảng tuyến tính hẹp hơn.



Hình 2a. Đường hồi quy tuyến tính giữa I_p và $[Hg^{II}]$ trong khoảng $[Hg^{II}] = 1 - 5 \mu\text{g/L}$ khi dùng điện cực Au-CuFE/CP; ĐKTN: $[Au^{III}] = 0,2 \mu\text{g/L}$; $[Cu^{II}] = 0,05 \mu\text{g/L}$; $E_{dep} = -800$ mV; $t_{dep} = 180$ s; $E_{clean} = +800$ mV; $t_{clean} = 40$ s; Các ĐKTN khác như ở bảng 1.



Hình 2b. Các đường DP-ASV của Hg trên điện cực Au-CuFE/CP: a. $[Hg^{II}] = 1 \mu\text{g/L}$; b, c, d, e: mỗi lần thêm 1 $\mu\text{g Hg}^{II}/\text{L}$ (ở mỗi nồng độ Hg^{II} , ghi lặp lại 3 lần); ĐKTN: như ở hình 1a.

4. KẾT LUẬN

Đáp ứng von-ampe hòa tan anot xung vi phân của Hg trên điện cực màng hỗn hợp vàng-đồng được tạo ra kiểu *in situ* trên nền paste carbon (Au-CuFE/CP) có ưu điểm hơn (độ nhạy lớn hơn hay LOD thấp hơn và độ lặp lại cao hơn) so với điện cực màng AuFE/CP và Au-CuFE/GC. Như vậy, có thể sử dụng điện cực Au-CuFE/CP làm điện cực làm việc cho phương pháp DP-ASV xác định lượng vết Hg trong các mẫu nước. Tuy vậy, trước khi áp dụng phương pháp vào thực tế, nhất thiết phải kiểm tra độ đúng và độ lặp lại của nó khi có ảnh hưởng của các ion thường gặp trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bộ Y Tế (2009), Qui chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt, QCVN 01:2009/BYT.
- [2]. Kerstin Leopolda, Michael Foulkes, Paul Worsfold (2010). Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters - A review. *Analytica Chimica Acta* 663, pp.127–138.
- [3]. Moore J. W., Ramamoorthy S. (1984), Heavy metals in natural waters – Applied monitoring and impact assessment, *Springer-Verlag Newyork Inc.*, USA.

- [4]. AWWA (1998), Standard methods for the examination of water and wastewater, *American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation*, 20th ed., Washington DC, USA.
- [5]. V. Jovanovski, N.I. Hrastnik, S.B. Hocevar (2015). Copper film electrode for anodic stripping voltammetric determination of trace mercury and lead. *Electrochemistry Communications*, Vol. 57, pp. 1-4.
- [6]. Chaiyo, et. al (2014). Highly Sensitive Determination of Mercury Using Copper Enhanced by Diamond Electrode Coupled with Sequential Injection – Anodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem. Acta*, Vol. 852, pp. 55 – 62.
- [7]. V. Jovanovski, N.I. Hrastnik (2019). Insights into the anodic stripping voltammetric behaviour of copper film electrodes for determination of trace mercury. *Microchemical Journal*, Vol. 146, pp. 895-899.
- [8]. Harvey D. (2000), *Modern analytical chemistry*, The McGraw-Hill Companies, Inc, 1st Ed., p. 698
- [9]. Miller JN, Miller JC. (2005). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Harlow(GB): Pearson/ Prentice Hall.
- [10]. Horwitz W, Albert R. (1997). The Concept of Uncertainty as Applied to Chemical Measurement Analyst.; 122 : 615 – 617.
- [11]. Amir M. Ashrafi, Zuzana Koudelkova, Eliska Sedlackova, Lukas Richtera and Vojtech Adam (2018). Review— Electrochemical Sensors and Biosensors for Determination of Mercury Ions. *Journal of The Electrochemical Society*. Vol. 165, pp. B824 – B834.
- [12]. Nguyễn Thị Nhi Phương, Phan Thị Diễm, Hoàng Thái Long (2019), “Lắng đọng màng vàng – đồng trên điện cực carbon thủy tinh để xác định vết Hg^{II} bằng phương pháp von-ampe hòa tan xung vi phân”, *Tạp chí Khoa học – ĐH Huế*. Vol. 128 1C, pp. 87-93.