ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

HÀ THÙY TRANG

NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH VỚI GRAPHENE OXIDE ĐỂ XÁC ĐỊNH MỘT SỐ KIM LOẠI ĐỘC TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN

Ngành: Hóa phân tích
Mã số: 9.440.118

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA PHÂN TÍCH

Người hướng dẫn khoa học:
1. PGS. TS. Nguyễn Hải Phong
2. PGS. TS. Nguyễn Đình Luyện

HUẾ, NĂM 2025

MỞ ĐẦU

Mercury (Hg) được xem là nguyên tố độc nhất trong các kim loại độc và sự có mặt của các dạng mercury trong môi trường phát sinh từ các nguồn tự nhiên và nhân tạo như hoạt động núi lửa, hoạt động nông nghiệp, luyện kim màu, đốt than, dầu và rác thải,… Lead (Pb) và cadmi (Cd) là những kim loại độc có chỉ số độc hại chỉ sau mercury (Hg) và ảnh hưởng đến con người và động thực vật. Sự phơi nhiễm lead và cadmi có thể gây ra các vấn đề về sức khỏe như ung thư, rối loạn chức năng gan, hệ thần kinh, tim mạch và những bệnh lý khác. Chính vì vậy, việc đánh giá mức độ ô nhiễm của mercury, lead và cadmi đã và đang được các nhà khoa học rất quan tâm.

Hiện nay, các phương pháp phân tích để xác định kim loại nặng đã được phát triển như một số phương pháp phân tích quang phổ: GF-AAS, F-AAS, ICP-MS, ICP-OES,… Các phương pháp phân tích này có giới hạn phát hiện thấp, độ nhạy cao,… và được chấp nhận là phương pháp tiêu chuẩn để xác định các kim loại nặng. Song, trong quy trình phân tích thường phải trải qua các giai đoạn tách và làm giàu nên quy trình phân tích là phức tạp, tốn thời gian và chi phí thiết bị đắt tiền dẫn đến chi phí phân tích cao. Trong những năm gần đây, các phương pháp phân tích điện hóa một phần nào đã thay thế phương pháp quang phổ để xác định các ion kim loại nặng. Một trong những phương pháp được sử dụng và độ nhạy cao để xác định kim loại nặng là von-ampe hòa tan anot (ASV). Bên cạnh đó, việc sử dụng các điện cực biến tính bằng các loại vật liệu có kích thước nano thế hệ mới rất có tiềm năng đã và đang được các nhà khoa học rất quan tâm. Hai loại vật liệu trên cơ sở graphene là graphene oxide (GO) và graphene oxide dạng khử (rGO) đã được biến tính với nhiều loại vật liệu khác để biến tính điện cực glassy carbon (GCE) xác định mercury. Phát triển các phương pháp phân tích có độ nhạy lớn và giới hạn định lượng nhỏ là cần thiết. Xuất phát từ những vấn đề thực tế trên, tôi đã lựa chọn đề tài luận án là **"Nghiên cứu phát triển điện cực biến tính với graphene oxide để xác định một số kim loại độc trong nước bằng phương pháp von – ampe hòa tan".**

TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

1.1. GIỚI THIỆU MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG

1.1.1. Giới thiệu kim loại lead

1.1.2. Giới thiệu kim loại cadmi

1.1.3. Giới thiệu kim loại mercury

1.2. VẬT LIỆU GRAPHENE OXIDE DẠNG KHỬ

1.2.1. Graphite

1.2.2. Graphene

1.2.3. Graphite oxide và graphene oxide

1.2.4. Graphene oxide dạng khử

1.3. VẬT LIỆU TỔ HỢP TRÊN NỀN VẬT LIỆU ErGO

1.3.1. Vật liệu BiF/ErGO

1.3.2. Vật liệu ZnO/ErGO

1.3.3. Vật liệu AuNPs/ErGO

1.4. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH KIM LOẠI NẶNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC

1.4.1. Tình hình nghiên cứu trong nước

1.4.2. Tình hình nghiên cứu nước ngoài

NỘI DUNG, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

Nội dung 1: Tổng hợp vật liệu GO, ErGO, ZnO/GO và AuNPs/GO bằng phương pháp hóa học, thủy nhiệt và điện hóa, đồng thời đo một số đặc trưng vật liệu.

Nội dung 2: Nghiên cứu xác định đồng thời kim loại lead và cadmium bằng phương pháp von-ampe hòa tan anode sử dụng 3 loại điện cực biến tính ErGO-GCE, BiF/ErGO-GCE và ZnO/ErGO-GCE. Áp dụng các loại điện cực biến tính để phân tích đồng thời kim loại lead và cadmium trong nước.

Nội dung 3: Nghiên cứu xác định mercury bằng phương pháp von-ampe hòa tan anode sử dụng điện cực biến tính AuNPs/ErGO-GCE. Áp dụng điện cực biến tính AuNPs/ErGO-GCE vào phân tích mercury trong nước.

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2.1. Đối tượng nghiên cứu

2.2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu

2.2.3. Quy trình biến tính điện cực làm việc

2.2.4. Phương pháp phân tích đặc trưng vật liệu

2.2.5. Phương pháp phân tích điện hóa

2.2.6. Lấy mẫu và xử lý mẫu

2.2.7. Phương pháp xử lý số liệu

2.3. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ

2.3.1. Hóa chất

2.3.2. Thiết bị và dụng cụ

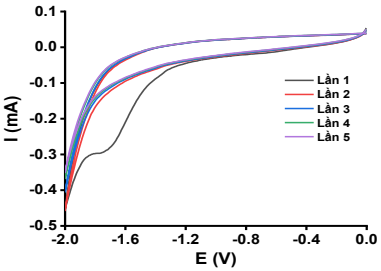
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. TỔNG HỢP VẬT LIỆU

3.1.1. Tổng hợp vật liệu ErGO và ZnO/ErGO

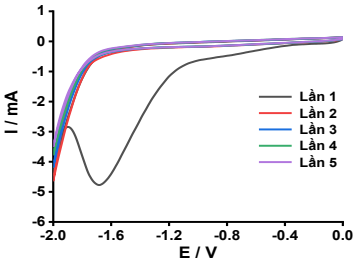
3.1.1.1. Khảo sát quá trình khử GO bằng phương pháp điện hóa

- *Tổng hợp điện cực biến tính ErGO-GCE:* Kết quả thu được ở Hình 3.1, tại thế gần bằng -1,2V trong lần quét đầu tiên có sự gia tăng của dòng cathode, xuất hiện peak khử khá rõ rệt tại thế -1,683V với cường độ dòng đỉnh – $5{,}087.10^{-2}$ mA. Quá trình khử GO thành ErGO có thể đã hoàn thành, điện cực được ký hiệu là ErGO-GCE và sẵn sàng phân tích đồng thời Pb và Cd.



Hình 3.1. Các đường von-ampe vòng khi khử GO thành ErGO.

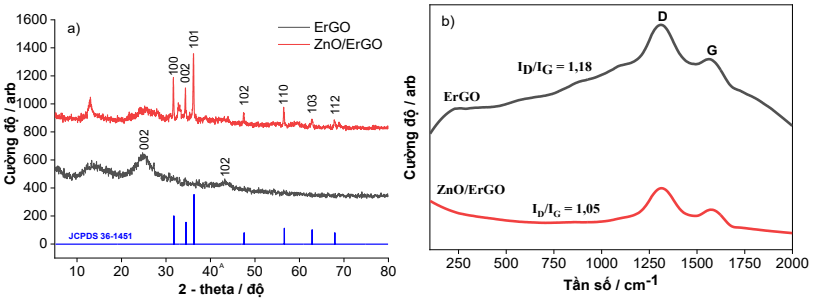
- *Tổng hợp điện cực biến tính ZnO/ErGO-GCE:* Hình 3.2 chỉ ra rằng với lần quét đầu tiên khi thế trên điện cực làm việc xấp xỉ -1,0 V cường độ dòng cathode bắt đầu tăng dần và xuất hiện rõ peak khử tại thế -1,685 V. Song, tại các lần quét tiếp theo thì không thấy xuất hiện peak và các đường quét cathodic và anodic gần như trùng nhau. Quá trình khử ZnO/GO về ZnO/ErGO là hoàn thành.



Hình 3.2. Các đường von-ampe vòng khi khử GO về ErGO để tạo điện cực biến tính ZnO/ErGO-GCE.

3.1.1.2. Đặc trưng vật liệu ZnO/ErGO

a) Phổ XRD và phổ Raman:

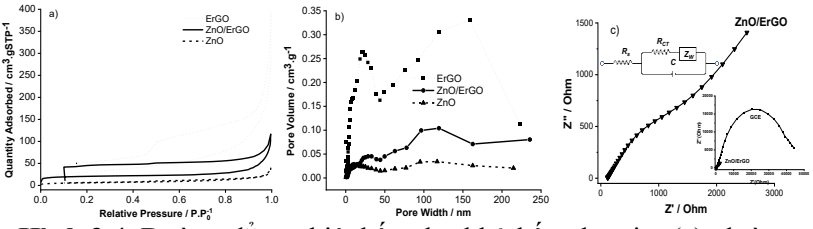


Hình 3.3. Phổ XRD (a) và phổ Raman (b) của ErGO và ZnO/ErGO

Đối với vật liệu ErGO, một peak ở 24° ứng với mặt mạng 002, cho thấy khoảng cách mạng là 0,36 nm. Peak ở các mẫu này được gán cho một số lớp của vật liệu rGO. Trên phổ XRD của ZnO/ErGO, các đỉnh tại 2θ của 31,7°; 34,4 °; 36,2 °; 47,5 °; 56,5 °; 62,9 ° và 67,8 ° được gán cho các mặt mạng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) và (112) cho cấu trúc ZnO loại wurtzite. Các đỉnh ở góc 2θ là 24,5 ° và 42,8° được gán cho mặt phẳng (002) và (102) của cấu trúc ErGO. Điều này là minh chứng cho thấy rằng quá trình khử GO về ErGO là rõ ràng. Những kết quả này cho thấy sự hình thành của hợp chất ZnO/ErGO. Mặt khác, hình 3.3.b trình bày các phổ Raman của ErGO và ZnO/ErGO ở nhiệt độ môi trường xung quanh xuất hiện hai peak ở số sóng 1310^{-1} và 1582 cm^{-1} thể hiện các dải cấu trúc D và G của carbon trong rGO. Dải G được gán cho kiểu E_{2g} có khả năng trong phổ Raman và cho thấy sự tồn tại của cấu trúc sp^2 của carbon.

Dải D thể hiện sự hiện diện của các lớp than lead hình lục giác. So sánh với ErGO, ZnO/ErGO thể hiện sự thay đổi về số sóng là 5 cm^{-1} và 3 cm^{-1} cho các dải D và G. Giá trị đầu tiên liên quan đến số lớp giảm, và giá trị thứ hai liên quan đến sự tương tác hóa học giữa ZnO và ErGO trong vật liệu tổ hợp. Tỷ lệ cường độ I_D/I_G nhỏ cho thấy một số khuyết tật trong ZnO/ErGO. So với ErGO (I_D/I_G = 1,18), ZnO/ErGO có tỷ lệ này là 1,05, cho thấy sự tham gia của các cấu trúc sp^2 của carbon do sự có mặt của ZnO trong ZnO/ErGO. Do đó, điều này xác nhận sự hình thành của vật liệu tổ hợp ZnO/ErGO.

b) Các đặc tính về cấu trúc của ErGO, ZnO và ZnO/rGO đã được đánh giá từ dữ liệu về các đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử nitơ.

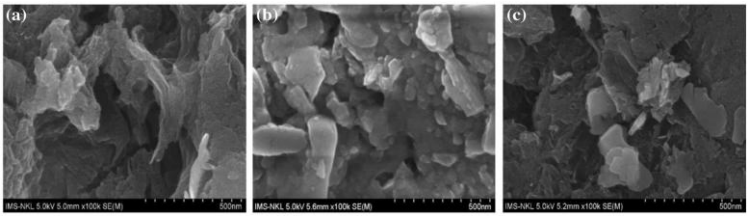


Hình 3.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitơ (a), đường cong phân bố (b) của ZnO, ErGO, and ZnO/ErGO và phổ tổng trở của GCE và ZnO/ErGO-GCE (c).

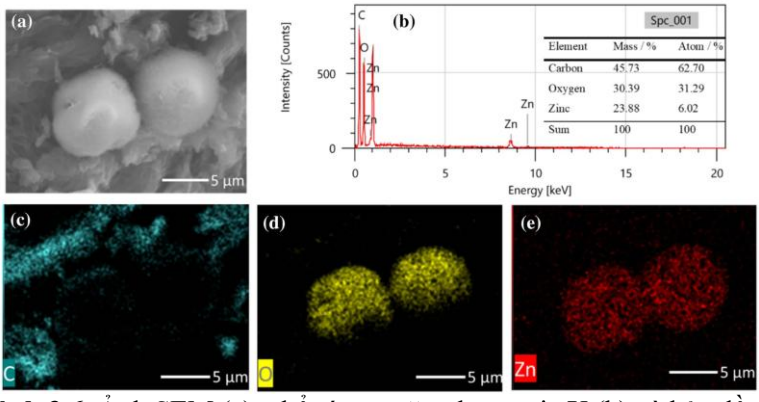
Trên hình 3.4.a, ErGO thể hiện kiểu hấp phụ-khử nitơ loại IV với vòng lặp trễ loại H-2, trong khi ZnO và ZnO/ErGO cho thấy vòng lặp trễ loại H-3 theo phân loại IUPAC. Diện tích bề mặt cụ thể của ErGO, ZnO và ZnO/ErGO tương ứng là 108,7 $m^2.g^{-1}$, 20,8 $m^2.g^{-1}$ và 74 $m^2.g^{-1}$. Sự giảm đáng kể về diện tích bề mặt cụ thể của ZnO/ErGO so với ErGO cho thấy ZnO và ErGO hình thành một vật liệu tổ hợp trong quá trình thủy phân nhiệt. Từ hình 3.4.c, cho thấy rằng GCE có giá trị R_{ct} là 3212 Ω, trong khi giá trị R_{ct} thu được cho vật liệu tổ hợp ZnO/ErGO giảm đáng kể từ 3212 Ω xuống còn 924 Ω. Vì vậy, kết quả này cho thấy tỷ lệ truyền điện tích nhanh về mặt động học đối với điện cực được biến tính bằng ZnO/ErGO.

c) Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

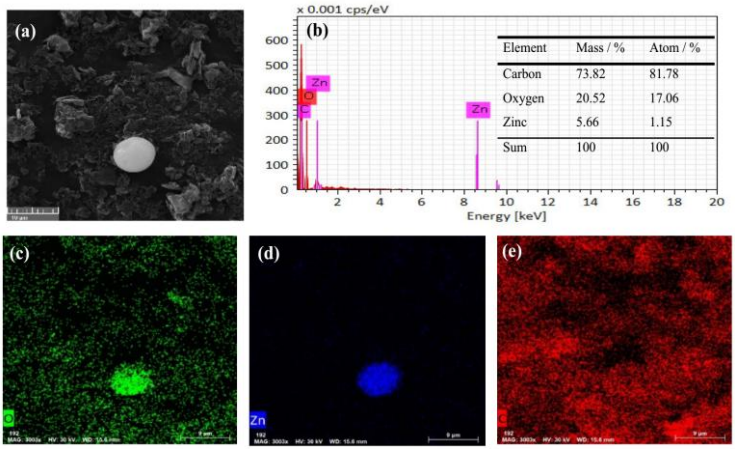
Các kết quả phân tích từ hình 3.5, hình 3.6 và hình 3.7 cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp ZnO/ErGO.



Hình 3.5. Ảnh SEM của ErGO (a); ZnO (b) và ZnO/ErGO (c)

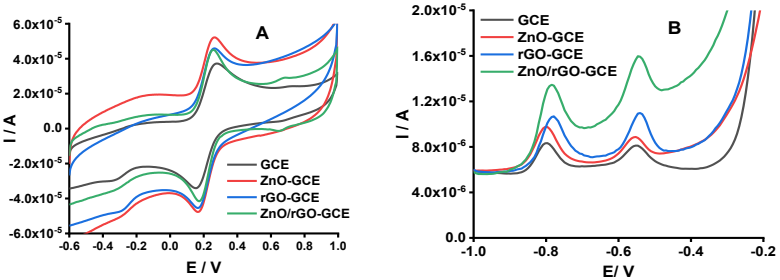


Hình 3.6. Ảnh SEM (a), phổ tán xạ năng lượng tia X (b) và bản đồ sự phân bố của các nguyên tố của vật liệu tổ hợp ZnO/ErGO (c, d và e).



Hình 3.7. Ảnh SEM (a), phổ tán xạ năng lượng tia X (b) và bản đồ sự phân bố của các nguyên tố của vật liệu tổ hợp ZnO/ErGO được chụp trên bề mặt GCE (c, d và e).

3.1.1.3. Đặc tính điện hóa của các loại điện cực làm việc

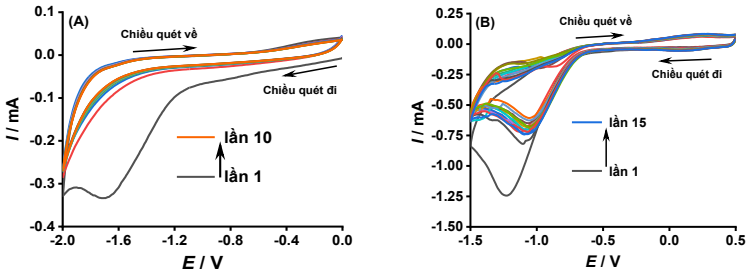


Hình 3.8. Các đường CV (A) của hệ $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ và các đường DP-ASV của Pb(II) và Cd(II) (B) của bốn điện cực GCE, ZnO-GCE, ErGO-GCE và ZnO/ErGO-GCE.

Giá trị ΔE_P ($\Delta E_P = E_{PA} - E_{PC}$) lần lượt của bốn điện cực là giảm dần (hình 3.8.A). Mặt khác, ở hình 3.8.B cường độ dòng đỉnh của Pb 4,228 µA và Cd 5,658 µA là cao nhất đối với điện cực ZnO/ErGO-GCE so với ba loại điện cực khác. Cụ thể, diện tích bề mặt điện cực ZnO/ErGO-GCE gấp 2,5 lần so với điện cực GCE, gấp 1,2 lần điện cực ZnO-GCE và gấp 1,3 lần điện cực ErGO-GCE. Do vậy, điện cực ZnO/ErGO-GCE có tính khả thi để xác định đồng thời Pb và Cd. Điều này còn được thể hiện khi xác định diện tích bề mặt hoạt động của các loại điện cực (bảng 3.1).

3.1.2. Tổng hợp vật liệu AuNPs/ErGO

Điện cực than thủy tinh được thực hiện theo hai bước để thu được điện cực biến tính AuNPs/ErGO-GCE (hình 3.9).

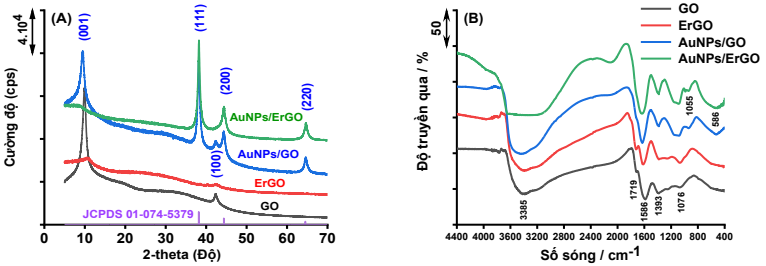


Hình 3.9. Các đường von-ampe vòng khử GO thành ErGO (A) và khử Au(III) thành AuNPs (B).

Kết quả này cho thấy AuNPs đã hình thành trên ErGO-GCE.

3.1.2.2. Đặc trưng vật liệu

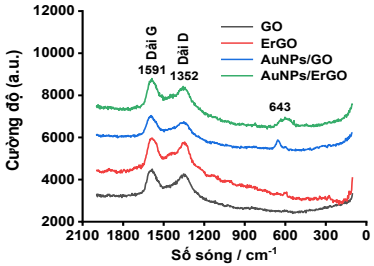
a) Phổ nhiễu xạ tia X và phổ hồng ngoại FT-IR:



Hình 3.10. Phổ XRD (A) và phổ FT-IR (B) của bốn loại vật liệu GO, ErGO, AuNPs/GO và AuNPs/ErGO.

Kết quả thu được ở hình 3.10 cho thấy sự hình thành vật liệu tổng hợp AuNPs/ErGO.

b) Phổ Raman:



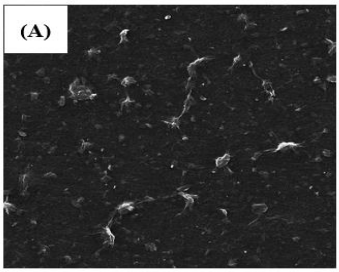
Hình 3.11. Phổ Raman của 4 loại vật liệu GO, ErGO, AuNPs/GO và AuNPs/ErGO.

Phổ Raman ở hình 3.11 của bốn loại vật liệu theo thứ tự là GO, ErGO, AuNPs/GO và AuNPs/ErGO. Các tỷ lệ của dải D và G lần lượt là I_D/I_G (GO) = 0,840, I_D/I_G (ErGO) = 0,898, I_D/I_G (AuNPs/GO) = 0,952 và I_D/I_G (AuNPs/ErGO) = 1,072. Như vậy, so với vật liệu GO thì các tỷ lệ I_D/I_G của các vật liệu ErGO và AuNPs/ErGO sau quá trình khử điện hóa đều gia tăng đáng kể. Điều này minh chứng cho sự tái lập mạng lưới graphenee liên hợp Csp^2 sau khi quá trình khử GO.

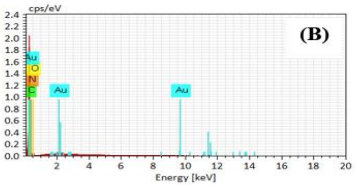
c) Ảnh SEM-EDS-Mapping:

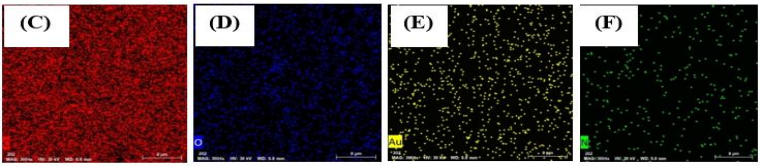
Kết quả phổ EDS cho thấy tỷ lệ C:O = 7,2, chứng tỏ rằng quá trình khử GO bằng phương pháp điện hóa đã khử mạnh các nhóm chức chứa oxygen, thành phần của nguyên tố nitrogen chiếm 2,73 %

có thể do trong quá trình tổng hợp bị nhiễm bẩn hoặc/và rửa không sạch. Ở hình 3.13.D, hạt vàng đã xuất hiện trên nền ErGO với kích thước và phân bố khá đồng đều có thành phần chiếm 1,29 % khối lượng. Những kết quả này xác nhận việc chế tạo thành công điện cực Au/ErGO-GCE.



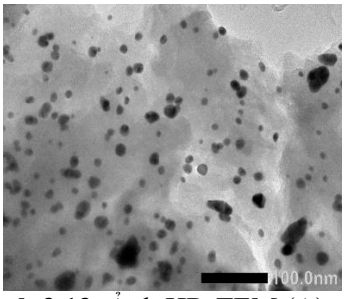
Element	Weigh, %	Atomic, %
Carbon	84,24	88,23
Oxygengen	11,74	9,23
Nitrogen	2,73	2,45
Gold	1,29	0,08
Total	100,00	100,00

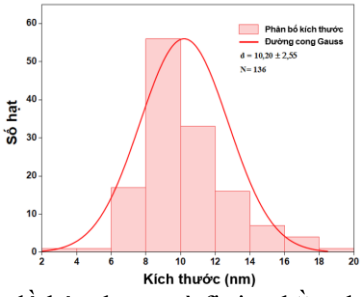




Hình 3.12. Ảnh SEM (A), phổ EDS (B) và ảnh mapping (C) (D) (E) (F) của các nguyên tố trong vật liệu composite AuNPs/ErGO.

d) Ảnh HR-TEM





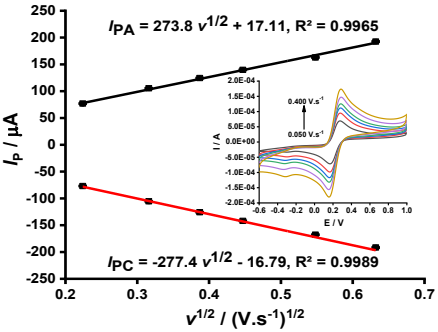
Hình 3.13. Ảnh HR-TEM (A), giản đồ bậc thang và fitting bằng hàm Gaussian (B)

Qua ảnh HR-TEM nhận thấy các hạt AuNPs phân bố khá đồng đều trên tấm ErGO. Qua giản đồ bậc thang và fitting bằng hàm Gaussian nhận thấy kích thước hạt AuNPs trung bình là 10 - 20 nm

và độ lệch chuẩn (Sd) tương ứng là 2,55 nm. Điều này một lần nữa khẳng định rằng đã tổng hợp được AuNPs/ErGO trên điện cực nền GCE bằng phương pháp điện hóa, và thuận lợi cho việc xác định ion Hg trong nước bằng phương pháp von-ampe hòa tan anode.

3.1.2.3. Khảo sát và lựa chọn điện cực làm việc

Các điện cực làm việc được khảo sát bao gồm: GCE, GO-GCE, ErGO-GCE, AuNPs/GO-GCE và AuNPs/ErGO-GCE.



Hình 3.14. Các đường hồi quy tuyến tính I_P theo $v^{1/2}$ (inset, các đường CVs tại các tốc độ quét thế từ 0,05 V.s^{-1} đến 0,40 V.s^{-1}) đối với điện cực biến tính AuNPs/ErGO-GCE.

Bảng 3.2. Các thông số của năm kiểu điện cực

Kiểu điện cực	A_{anode} **(cm^2)**	$A_{cathode}$ **(cm^2)**	A_{TB} **(cm^2)**	I_{PA} / I_{PC}[(a)]	R_p **(Ω)**
GCE	0,034	0,032	0,033	1,00 ± 0,01	109,8
GO-GCE	0,027	0,027	0,027	0,97 ± 0,01	1551,0
ErGO-GCE	0,045	0,044	0,045	0,99 ± 0,02	867,1
AuNPs/GO-GCE	0,063	0,066	0,065	0,99 ± 0,02	688,4
AuNPs/ErGO-GCE	**0,074**	**0,075**	**0,075**	**0,99 ± 0,01**	**130,8**

A:diện tích bề mặt hoạt động điện hóa; [(a)]: $A_{TB} \pm S_d$ (n = 6)

Kết quả ở hình 3.14 và bảng 3.2 cho thấy vật liệu AuNPs/ErGO có giá trị R_p là nhỏ nhất (130,8 Ω) và diện tích lớn nhất (0,075 cm^2) và do đó, thúc đẩy nhanh quá trình chuyển điện tử và tăng cường độ dẫn điện của vật liệu. Từ các kết quả diện tích hoạt động điện hóa và điện trở chuyển điện tích, vật liệu AuNPs/ErGO được lựa chọn biến tính điện cực than thủy tinh để xác định Hg trong nước bằng phương pháp von-ampe hòa tan anode.

3.2. XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI Pb VÀ Cd TRONG NƯỚC

3.2.1. Xác định đồng thời Pb và Cd bằng phương pháp SqW-ASV sử dụng điện cực biến tính ErGO/GCE

3.2.1.1. Ảnh hưởng của thế điện phân làm giàu

Qua một số thí nghiệm thử nghiệm và tham khảo tài liệu, các thế điện phân khảo sát từ -0,80 V đến -1,20 V. Hình 3.16, cho thấy khi E_{Dep} dịch chuyển về phía âm hơn thì I_P tăng dần và đạt cực đại ở -1,10 V đối với Pb, I_P: 22,19 ± 0,69, RSD 2,99 %. Đối với Cd có tăng nhưng không nhiều với I_P: 4,00 ± 0,14, RSD 3,55 %. Tại các thế -0,80 V và -0,85 V, I_P của Cd giảm đáng kể và của Pb ít thay đổi. Tại E_{Dep} là -1,20 V I_P của Pb giảm và I_P của Cd tăng không đáng kể. Để tránh một số ion kim loại có trong dung dịch cũng bị điện phân làm giàu do đó E_{Dep} -1,10 V là thích hợp.

3.2.1.2. Ảnh hưởng của thời gian điện phân làm giàu

Lựa chọn khảo sát khoảng t_{Dep} từ 60 s đến 300 s. Kết quả ở hình 3.17 cho thấy dòng đỉnh hòa tan của Cd và Pb có sự khác nhau rất rõ ràng. Đối với Pb không có sự tăng tuyến tính giữa I_P và t_{Dep}. Khi t_{Dep} dao động từ 180 s đến 300 s, I_P của Pb tăng khá chậm. Nhưng đối với Cd, giữa I_P và t_{Dep} có sự tăng tuyến tính. Điều này cho thấy ở cùng nồng độ là 25 µg/L, nhưng Pb có dòng đỉnh hòa tan cao hơn nhiều, chứng tỏ độ nhạy hoặc lượng Pb trên bề mặt điện cực biến tính với ErGO của Pb lớn. Do vậy, khi t_{Dep} lớn hơn 180 s thì $I_{P,Pb}$ tăng chậm. Để thuận lợi cho việc định lượng cũng như thời gian phân tích, thời gian điện phân làm giàu lựa chọn là 180 s.

3.2.1.3. Ảnh hưởng của biên độ xung

Các giá trị biên độ xung ΔE được khảo sát từ 10 mV đến 50 mV và được trình bày ở hình 3.18. Kết quả thực nghiệm cho thấy, khi ΔE càng tăng thì I_P của Cd và Pb đều tăng (hình 3.18.a). Sự gia tăng đều có xu thế tăng tuyến tính đối với Pb. Ngoài ra, $I_{P,Pb}$ tăng nhanh hơn so với $I_{P,Cd}$ điều này được thể hiện ở hệ số góc, phương trình (3.3) và (3.4) đối với biên độ xung ΔE được khảo sát từ 10 mV đến 40 mV. Nhưng khi ΔE là 50 mV thì đối với Cd không gia tăng mà giảm so với ΔE là 40 mV. Do đó, ΔE được lựa chọn là 40 mV.

3.2.1.4. Ảnh hưởng của tần số sóng vuông

Kết quả khảo sát tần số từ 10 Hz đến 50 HZ được chỉ ra ở hình 3.19. Qua đó nhận thấy giữa I_P của Cd và Pb tăng khá tuyến tính với f với các hệ số xác định cao. Tuy nhiên, tại f = 50 Hz $I_{P,Pb}$ có sai số quá lớn với RSD 14,6 %. Trong khi đó tại f = 40 Hz, tín hiệu I_P

của Cd và Pb vẫn đủ lớn và RSD đều nhỏ và cụ thể là 1,5 % và 3,6 % đối với Cd và Pb. Do đó, tần số sóng vuông là 40 Hz được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.1.5. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp SqW-ASV

Khoảng nồng độ của ion Cd và Pb được khảo sát từ 10 µg/L đến 150 µg/L trong dung dịch đệm acetate, pH 5,0 với các điều kiện thí nghiệm đã lựa chọn. Hình 3.20 chỉ ra rằng, đối với Pb có hai khoảng tuyến tính rất rõ rệt là từ 10 µg/L đến 50 µg/L và từ 50 µg/L đến 150 µg/L với các phương trình hồi quy tuyến tính sau:

I_P (µA) = (-6,23 ± 13,40) + (1,664 ± 0,404) C_{Pb} (µg/L), R = 0,9914 (3.8)

I_P (µA) = (56,58 ± 4,14) + (0,338 ± 0,039) C_{Pb} (µg/L), R = 0,9980 (3.9)

Qua (3.8) và (3.9), nhận thấy ở khoảng nồng độ thấp có độ nhạy cao hơn gấp 5 lần ở nồng độ cao. Hiện tượng này có thể là do khi nồng độ của Pb cao trong dung dịch sẽ được làm giàu gần bão hòa trên ErGO/GCE. Trong khi đó, với Cd chỉ có một khoảng tuyến tính với phương trình là:

I_P (µA) = (-4,92 ± 1,63) + (0,40 ± 0,02) C_{Cd} (µg/L), R = 0,9984 (3.10)

Như vậy, so với cùng khoảng nồng độ thấp từ 10 µg/L đến 50 µg/L độ nhạy của Pb vẫn lớn hơn của Cd gấp 4 lần. Kết quả thực nghiệm cho thấy điện cực biến tính với vật liệu ErGO là rất nhạy với việc xác định Pb. Theo [133], sử dụng ở khoảng nồng độ thấp đã xác định được giới hạn phát hiện (LOD) dựa vào quy tắc 3σ cụ thể là, với Cd: 4,87 µg/Lµg/L và Pb = 7,24 µg/L.

Độ lặp lại của cường độ dòng hòa tan được đánh giá qua độ lệch chuẩn tương đối thực nghiệm ($RSD_{Exp.}$, %) và độ lệch chuẩn tương đối tính theo hàm Horwitz (RSD_H) tại các $C_{Me(II)}$ được lựa chọn. Hai thí nghiệm được bố trí với nồng độ của Cd và Pb khác nhau như sau, thí nghiệm 01 (TN1): C_{Cd} = 20 µg/L và C_{Pb} = 10 µg/L; thí nghiệm 02 (TN2): C_{Cd} = 40 µg/L và C_{Pb} = 20 µg/L.

Kết quả sau 07 lần đo lặp lại đối với các thí nghiệm là:

TN 1: $I_{P,Cd}$ = 3,85 ± 0,36, RSD = 9,5 % và $I_{P,Pb}$ = 6,24 ± 0,48, RSD = 7,7 %

TN 2: $I_{P,Cd}$ = 13,68 ± 1,26, RSD = 9,2 % và $I_{P,Pb}$ = 12,45 ± 0,67, RSD = 5,4 %

Giá trị RSD thực nghiệm của Cd và Pb đều nhỏ hơn $^1/_2RSD_H$ ở ba nồng độ. Điều này chứng tỏ độ lặp lại là chấp nhận được.

3.2.1.6. Áp dụng phân tích mẫu thật

Kết quả ở bảng 3.3 cho thấy, với phương pháp SqW-ASV dùng điện cực biến tính ErGO-GCE không xác định được Cd và Pb

trong nước máy. Mặt khác, khi thêm chất chuẩn Cd và Pb vào mẫu nước máy lần lượt là 5 µg/L và 10 µg/L, độ thu hồi của Cd và Pb cụ thể là 93 ± 5 % và 97 ± 13 sau 03 lần đo. Như vậy là hoàn toàn chấp nhận được, hay nói cách khác là độ đúng tốt. Qua các đánh giá độ tin cậy của phương pháp cho thấy phương pháp SqW-ASV dùng điện cực biến tính ErGO-GCE có tiềm năng xác định Cd và Pb trong nước với giới hạn phát hiện LOD của Cd là 4,87 µg/L và Pb là 7,24 µg/Lµg/L.

3.2.2. Xác định đồng thời Pb và Cd bằng phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính BiF/ErGO-GCE

3.2.2.1. Ảnh hưởng của thể tích vật liệu graphene oxide và nồng độ Bi(III)

Tiến hành khảo sát thể tích vật liệu GO (1mg/mL) biến tính điện cực GCE với dãy thể tích vật liệu 2; 4; 6; 8; 10 µL và khảo sát nồng độ Bi(III) trong dung dịch phân tích từ 50 µg/L đến 250 µg/L.

Hình 3.22.a cho thấy tín hiệu dòng đỉnh hòa tan của Cd và Pb đều đạt cực đại khi thể tích vật liệu bằng 4 µL (GO 1,0 mg/L) có sai số nhỏ với RSD tương ứng là 1,17% và 7,55% đối với Cd và Pb. Khi tăng thể tích vật liệu lên đến 6,0 µL thì I_P của Cd và Pb giảm và sai số lớn. Thể tích vật liệu GO được lựa chọn thích hợp cho các thí nghiệm tiếp theo là 4 µL. Kết quả ở hình 3.22.b cho thấy khi tăng nồng độ Bi(III) từ 50 µg/L đến 250 µg/L thì I_P của Cd và Pb đều đạt cực đại ở 150 µg/L với độ lệch chuẩn tương đối thấp 1,67% với Cd và 0,84% với Pb. Với kết quả này, nồng độ Bi(III) 150 µg/L là thích hợp.

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

Tín hiệu hòa tan của Cd và Pb tăng mạnh khi thế giảm từ -0,8 V lên -0,9 V nhưng khi thế âm dần từ -0,9 V đến –1,3 V thì cường độ dòng đỉnh hòa tan của Cd bà Pb giảm dần (Hình 3.23.a). Qua kết quả thí nghiệm giá trị thế làm giàu –0,9 V được lựa chọn. Trong hình 3.23.b, thì giá trị I_P của Cd và Pb đều đạt cực đại ở 240 s và có độ lặp lại tốt với RSD là 1,9% và 3,9% đối với Cd và Pb. Do đó giá trị thời gian làm giàu 240 s được chọn để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.2.3. Ảnh hưởng của biên độ xung

Dòng đỉnh hòa tan của Cd và Pb tăng dần và đạt cực đại ở ΔE là 120 mV (Hình 3.24), nhưng tín hiệu hòa tan của Cd và Pb có độ lặp lại không tốt. Tại 100 mV thì tín hiệu hòa tan Cd và Pb cao với RSD đối với Cd và Pb là 1,9 % và 2,5 %. Vì vậy, biên độ xung là 100 mV được lựa chọn là thích hợp.

3.2.2.4. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp DP-ASV

Qua hình 3.25 cho thấy, khi nồng độ tăng dần từ 5 µg/L đến 30 µg/L thì dòng đỉnh hòa tan tăng tuyến tính với nồng độ của Cd và Pb. Kết quả giới hạn phát hiện tương ứng của Cd và Pb là: 1,50 µg/L và 1,39 µg/L và giới hạn định lượng là: 5,01 µg/L và 4,65 µg/L.

Kết quả xác định độ lặp lại của dòng đỉnh hòa tan của Cd và Pb thông qua thông số độ lệch chuẩn tương đối (RSD) ở ba cặp nồng độ là (20 µg/L và10 µg/L) là 1,9 % và 2,0 %; (40 µg/L và 20 µg/L) là 5,3 % và 2,7 % và (60 µg/L và 30 µg/L) là 2,2 % và 2,5 %. Tất cả các giá trị RSD đều nhỏ hơn $^1/_2$ RSD_H tại các nồng độ tương ứng [156]. Như vậy, độ lặp lại của dòng đỉnh hòa tan của Cd, Pb khi sử dụng điện cực biến tính BiF/ErGO-GCE trong phương pháp DP-ASV là rất tốt (hình 3.11.a, b, c). Kết quả này cho thấy phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính BiF/ErGO-GCE có tiềm năng để xác định đồng thời Cd và Pb trong nước.

3.2.2.5. Áp dụng phân tích mẫu thật

Qua bảng 3.6, hàm lượng Cd và Pb trong hai mẫu nước sông đều thấp hơn giới hạn phát hiện và rất thấp so với giá trị nồng độ tối đa cho phép trong nước sinh hoạt theo QCVN 08MT:2023/BTNMT. Mặt khác, kết quả phân tích hàm lượng lead và cadmium bằng phương pháp ICP-MS cũng không phát hiện được. Như vậy, phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính BiF/ErGO-GCE là đáng tin cậy. Kết quả đánh giá độ tin cậy cho thấy phương pháp phân tích DP-ASV sử dụng điện cực biến tính BiF/ErGO-GCE có khả năng xác định đồng thời Cd và Pb trong mẫu nước với độ chính xác cao và giới hạn phát hiện (LOD) thấp, lần lượt là 1,50 µg/L đối với Cd và 1,39 µg/Lµg/L đối với Pb. Các giá trị này thấp hơn đáng kể so với phương pháp SqW-ASV sử dụng điện cực ErGO-GCE, với LOD lần lượt là 4,87 µg/L cho Cd và 7,24 µg/L cho Pb, cho thấy sự cải tiến rõ rệt về độ nhạy khi áp dụng điện cực biến tính BiF/ErGO-GCE để phân tích đồng thời Cd và Pb.

3.2.3. Xác định đồng thời Pb và Cd bằng phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính ZnO/ErGO-GCE

3.2.3.1. Ảnh hưởng của thể tích vật liệu

Khảo sát thể tích dung dịch huyền phù ZnO/GO từ 2,5 µL đến 12,5 µL 1 mg/mL được nhỏ giọt lên bề mặt GCE. Sau đó, tiến hành khử bằng phương pháp CV trong dung dịch đệm PBS 0,1 M,

pH 7,0. Thể tích vật liệu ZnO/GO ảnh hưởng đáng kể đến việc biến tính điện cực, ở hình 3.27 cho thấy, tại thể tích 5 µL ZnO/GO, I_P của Pb và Cd đạt cực đại. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng thể tích của huyền phù ZnO/GO thì I_P đều giảm, trong đó I_P của Pb giảm mạnh. Vì vậy, thể tích 5 µL ZnO/GO được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.3.2. Ảnh hưởng của pH

Để tránh xảy ra hiện tượng thủy phân và hình thành các hydroxide của ion Pb và Cd do đó, tín hiệu hòa tan trong phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính của các ion Pb và Cd được tiến hành khảo sát giá trị pH từ 2,4 đến 6,5 của dung dịch đệm acetate (HAc và NaAc). Tại các giá trị pH từ 2,4 đến 5,5, I_P của Pb và Cd tăng dần và đạt cực đại tại pH 5,5. Ở các giá trị pH thấp, dễ xảy ra quá trình proton hóa các nhóm chức như –COOH và –OH trên vật liệu ErGO và làm giảm khả năng làm giàu kim loại. Khi giá trị pH lớn, khả năng hình thành kết tủa hydroxide kim loại và phức anion của ion kim loại với nhóm hydroxide cũng hạn chế đến việc làm giàu Pb và Cd trên bề mặt điện cực làm việc. Như vậy, pH 5,5 là thích hợp cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.3.3. Ảnh hưởng của một số thông số kỹ thuật đo

Thế làm giàu được khảo sát trong khoảng từ -0,8 V đến -1,3 V. Hình 3.29.A, cho kết quả giá trị I_P của Pb và Cd khá cao và đạt được ở -1,1 V đối với lead (9,903 µA) và -1,2 V đối với Cd (4,690 µA). Tại thế -0,8 V, I_P của Cd là rất thấp (0,925 µA) giảm gần 5 lần. Kết quả này là do $E_{Dep.}$ gần với thế đỉnh hòa tan của Cd ($E_{p,Cd}$: -0,76 V) và do đó, quá trình làm giàu không có hiệu quả. Mặt khác, khi tăng thế làm giàu quá âm trên điện cực biến tính, có thể xảy ra sự thoát khí hydro trên bề mặt điện cực. Điều này dẫn đến quá trình làm giàu và hòa tan bị ảnh hưởng nhiều. Ngoài ra, để không làm giàu một số kim loại ảnh hưởng như nickel (Ni), cobalt (Co) và zinc (Zn), thế điện phân làm giàu được lựa chọn là -1,2 V. Tăng thời gian làm giàu từ 60 s đến 150 s, I_P của Cd và Pb tăng rất tuyến tính với hệ số xác định lần lượt là 0,982 và 0,997. Khi tăng thời gian làm giàu lớn hơn 180 s, giá trị I_P tăng không đáng kể đối với Cd nhưng I_P của Pb vẫn tăng tuyến tính. Song, với mục đích xác định đồng thời Pb và Cd và giảm thời gian phân tích, $t_{Dep.}$ 120 s là thích hợp. Trong khoảng từ 10 mV đến 50 mV, I_P của cadmium và lead tăng tuyến tính khi ΔE tăng. Sự gia tăng này là hoàn toàn phù hợp với lý thuyết. Nhưng khi giá trị

ΔE từ 60 mV và lớn hơn, thì I_P của cadmium tăng không đáng kể, ngược lại I_P của lead vẫn tăng, song tăng không nhiều. Do đó, giá trị *ΔE* được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo là 50 mV.

3.2.3.4. Ảnh hưởng của một số chất cản trở

Với nồng độ của $Cu(NO_3)_2$ (100 µg/L) và $Zn(NO_3)_2$ (200 µg/L) ảnh hưởng khá mạnh đến I_P hòa tan của cadmium và lead. Điều này có thể là do ở thế làm giàu -1.2 V cả ion Zn(II) và Cu(II) sẽ được làm giàu lên bề mặt điện cực biến tính. Sau khi làm giàu, đặc biệt với cadmium rất dễ tạo thành hợp chất gian kim loại, như Zn-Cu, Cu-Cd và do đó, làm tín hiệu của cadmium giảm đáng kể. Đối với lead cũng giảm có thể là do các hợp kim này chiếm các vị trí hoạt động của điện cực biến tính. Muối $MgCO_3$ (400 µg/L) cũng ảnh hưởng nhiều với lead. Hiện tượng này được giải thích là do ion Pb tạo phức khá bền với anion CO_3^{2-} ($\log K_2$, $Pb(CO_3)_2$*: 9,09) và vì vậy, cũng ảnh hưởng đến quá trình làm giàu lead trên bề mặt điện cực. Các muối như, $Al(NO_3)_3$ (400 µg/L), KNO_3 (400 µg/L), NaCl (400 µg/L) và Mohr $(NH_4)_2.FeSO_4.6H_2O$ (200 µg/L) gần như không ảnh đến dòng đỉnh hòa tan của cadmium và lead.

3.2.3.5. Đánh giá phương pháp DP-ASV

a. Khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện

Phương pháp DP-ASV với các điều kiện thí nghiệm thích hợp đã được lựa chọn để xác định đồng thời và riêng lẻ Pb và Cd dùng điện cực biến tính ZnO/rGO-GCE với nồng độ tăng dần trong dung dịch đệm acetate 0,1 M (pH 5,5) từ 2,5 µg/L đến 200 µg/L. Như ở hình 3.32.B cho thấy khi nồng độ tăng dần từ 2,5 µg/L đến 200 µg/L thì dòng đỉnh hòa tan tăng tuyến tính với nồng độ của Pb và Cd. Như vậy, khoảng tuyến tính có thể sử dụng cho việc xác định đồng thời Pb và Cd được trong khoảng nồng độ từ 2,5 µg/L đến 200 µg/L khi sử dụng điện cực biến tính ZnO/rGO-GCE ứng với hai đường chuẩn:

Cd: từ 2,5 đến 200 µg/L: I_P (µA) = = (-1,143 ± 0,680) + (0,179 ± 0,008) C_{Cd} (µg/L); $R^2 = 0,9952$ (3.14)

Pb: từ 2,5 đến 200 µg/L: I_P (µA) = (-0,693 ± 0,395) + (0,2664 ± 0,005) C_{Pb} (µg/L); $R^2 = 0,9993$ (3.15)

Từ các kết quả ở hình 3.32, giới hạn phát hiện (LOD) lần lượt là 0,45 µg/L đối với Cd và 1,69 µg/L đối với Pb.

Đồng thời, tiến hành các thí nghiệm và xây dựng các phương trình hồi quy tuyến tính trong hai trường hợp; trường hợp 1: cố định

C_{Pb} 40 µg/L và thêm chuẩn Cd từ 2,5 µg/L đến 200 µg/L; trường hợp 2: cố định C_{Cd} 40 µg/L và thêm chuẩn Pb từ 2,5 µg/L đến 200 µg/L. Kết quả cho thấy khi thêm dần từng ion Cd hay Pb thì I_P của kim loại kia thay đổi không đáng kể. Cụ thể I_P của Pb 40 µg/L là 12,49 µA với độ lệch chuẩn tương đối là 7,9 % và I_P của Cd 40 µg/L là 7,07 µA với độ lệch chuẩn tương đối là 12,5 % so với $^1/_2RSD_H$ 12,6 %. Kết quả khi xác định độ nhạy trong trường hợp riêng lẻ gần xấp xỉ với độ nhạy thu được khi xác định đồng thời (0,147 so với 0,140 µA.L/µg đối với Cd và 0,283 so với 0,215 µA.L/µg đối với Pb). Như vậy, các phản ứng điện hóa của Cd hoặc Pb trên điện cực ZnO/ErGO-GCE rõ ràng là độc lập, không có sự tương tác qua lại với nhau và hoàn toàn chấp nhận được. Với cách xác định độc lập, các giá LOD là 0,53 µg/L với Cd và 0,60 µg/L với Pb.

b. Độ lặp lại

Độ lặp lại của dòng đỉnh hòa tan (I_P) đối với Cd và Pb được tiến hành ở ba nồng độ khác nhau là 10 µg/L, 40 µg/L và 100 µg/L với các điều kiện thích hợp. Tại mỗi nồng độ đo lặp lại 09 lần. Từ kết quả ở hình 3.34 cho thấy, giá trị RSD của cadmium và lead lần lượt là: 1,7 % và 7,3 % với nồng độ 10 µg/L; 3,50 % và 3,80 % với nồng độ 40 µg/L và 6,0 % và 3,2 % với nồng độ 100 µg/L. Nếu so với $^1/_2RSD_H$ ở 10 µg/L, 40 µg/L và 100 µg/L tương ứng là 16,0 %, 13,0 % và 11,3 % thì hoàn toàn chấp nhận được. Như vậy, độ lặp lại của I_P đối với Cd và Pb là hoàn toàn chấp nhận được.

3.2.3.6. Phân tích mẫu thực tế

Phương pháp DP-ASV dùng điện cực biến tính ZnO/ErGO-GCE xác định đồng thời Cd và Pb trong ba mẫu nước theo phương pháp thêm chuẩn với giá trị độ thu hồi dao động từ 88 % đến 107 % là hoàn toàn chấp nhận được khi đối chiếu với AOAC tại nồng độ thêm chuẩn chất phân tích là 5 µg/L và 10 µg/L. Độ đúng của quy trình phân tích cũng được đánh giá qua việc so sánh với phương pháp tiêu chuẩn ICP-MS. Kết quả so sánh hai phương pháp DP-ASV và ICP-MS đã được đánh giá qua chuẩn Student. Kết quả ở bảng 3.9 cho thấy, khi so sánh với giá trị chuẩn Student là 3,182, thì các giá trị $t_{Thực\ nghiệm}$ đều nhỏ hơn. Như vậy, kết quả xác định đồng thời Cd hay Pb trong mẫu thật thêm chuẩn bằng phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính ZnO/ErGO-GCE so với phương pháp ICP-MS là hoàn toàn chấp nhận về mặt thống kê. Qua đánh giá độ tin cậy của

phương pháp và so sánh với phương pháp chuẩn ICP-MS, kết quả cho thấy phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực ZnO/ErGO-GCE xác định Pb và Cd trong nước có tiềm năng với giới hạn phát hiện thấp (0,454 µg/L đối với Cd và 1,693 µg/L Pb) và độ lặp lại, độ đúng tốt. Ngoài ra, độ thu hồi của cảm biến ZnO/ErGO-GCE trong khoảng 88 % đến 107 % phù hợp với tiêu chuẩn AOAC, cho thấy khả năng chính xác và độ tin cậy cao khi phân tích các mẫu phức tạp. Từ so sánh với một số nghiên cứu trong và ngoài nước, phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực ZnO/ErGO-GCE không chỉ cung cấp phạm vi tuyến tính rộng và giới hạn phát hiện thấp, mà còn đảm bảo độ lặp lại và độ chính xác cao, cho thấy tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong phát hiện đồng thời Pb và Cd ở nồng độ vết trong các mẫu nước.

3.2.3.7. Khảo sát độ tái lặp của điện cực biến tính

Để kiểm tra độ tái lặp của điện cực, chuẩn bị năm điện cực ZnO/ErGO-GCE theo cách tương tự và kiểm tra các điện cực bằng phương pháp DP-ASV trong dung dịch đệm ABS 0,1 M ở pH 5,5 (hình 3.35a). Mỗi thí nghiệm được đo lặp lại bốn lần (bỏ qua phép đo đầu tiên). Giá trị RSD của năm điện cực khác nhau nằm trong khoảng từ 2,2 % đến 4,6% đối với Cd và từ 0,4 % đến 1,8 % đối với Pb. Các giá trị RSD này nhỏ hơn nhiều so với giá trị $^1/_2RSD_H$ ở 40 µg/L Cd (13,0 %) và 10 µg/L Pb (16,0 %), cho thấy khả năng tái lặp của điện cực biến tính ZnO/ErGO-GCE được đề xuất là có thể chấp nhận được. Đối với thử nghiệm độ ổn định bằng cách sử dụng cùng một điện cực đã được biến tính và đo các đường DP-ASV cho cùng một dung dịch, mỗi lần đo lặp lại bốn lần và bỏ lần đo đầu tiên. Sau mỗi phép đo, điện cực làm việc được bảo quản trong dung dịch đệm phosphate ở nhiệt độ 4°C trong tủ lạnh và được đo liên tục trong năm ngày, mỗi ngày thực hiện đo một lần. Giá trị RSD giảm lần lượt là 4,4 %, 5,3 % và 5,3 %, cho thấy điện cực có độ ổn định tốt.

3.3. XÁC ĐỊNH Hg TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN ANODE XUNG VI PHÂN SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH AuNPs/ErGO-GCE

3.3.1. Ảnh hưởng của dung dịch chất điện ly

Kết quả ở hình 3.36 cho thấy thế đỉnh hòa tan (E_P) của Hg thay đổi không đáng kể đối với các muối gốc sulfatee và nitrate của potassium và sodium, cụ thể là: K_2SO_4: 0,668 V, KNO_3: 0,672 V và Na_2SO_4: 0,678V, $NaNO_3$: 0,680 V. Trong khi đó, đối với các muối

chloride, E_P lại dịch chuyển về phía âm hơn so với các muối gốc sulfate và nitrate, cụ thể với KCl: $E_{P,Hg}$ = 0,532 V và NaCl: $E_{P,Hg}$ = 0,547 V. Mặt khác, I_P của Hg trong dung dịch muối chloride của potassium lớn hơn gấp 1,3 lần ($I_{P,Hg,KCl}/I_{P,Hg,\ K2SO4}$) và 1,8 lần ($I_{P,Hg,KCl}/I_{P,Hg,\ KNO3}$); đối với muối chloride của sodium lớn hơn gấp 1,3 lần ($I_{P,Hg,NaCl}/I_{P,Hg,\ Na2SO4}$) và 1,7 lần ($I_{P,Hg,NaCl}/I_{P,Hg,\ NaNO3}$). Điều này có thể giải thích rằng các muối của potassium và sodium với gốc sulfatee và nitrate không có khả năng tạo phức bền với ion Hg, nhưng muối gốc chloride tạo phức bền và do vậy, là tăng khả năng làm giàu trên điện cực biến tính AuNPs/ErGO-GCE. Do đó, giá trị I_P của Hg tăng. Khả năng tạo phức bền giữa ion Hg và chloride còn được minh chứng qua khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ion chloride (hình 3.37). Khi nồng độ ion chloride biến thiên từ 0,01 M đến 0,50 M, thì dòng đỉnh hòa tan (I_P) tăng tuyến tính từ 0,01 M đến 0,20 M (hình 3.37.B) theo phương trình (3.16). Nhưng khi nồng độ tăng trong khoảng từ 0,20 M đến 0,50 M thì I_P gần như không tăng. Trong khi đó, E_P của Hg dịch chuyển về phía âm hơn khi nồng độ ion chloride tăng (hình 3.37.C). Điều này là hoàn toàn phù hợp với lý thuyết trong phân tích cực phổ khi nghiên cứu về phức chất [185]. Như vậy, có thể khẳng định rằng ion Hg tạo phức với ion chloride, E_P (V) = (0,416 ± 0,015) + (0,112 ± 0,011) (-log(C_{Cl^-})), R^2 = 0,9949 (3.17). Vì vậy, dung dịch chất điện ly potassium chloride nồng độ 0,2 M là được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3.2. Ảnh hưởng của pH

Dung dịch KCl 0,2 M sau khi được lựa chọn, giá trị pH được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,05 M và kiểm tra bằng máy đo pH sau các lần đo, kết quả khảo sát pH trong khoảng từ pH 3,0 đến pH 7,0 được trình bày ở hình 3.38. Tại các giá trị pH từ 3,0 đến 5,0, thế đỉnh hòa tan không khác nhau nhiều về mặt thống kê, E_P = +0,537 ± 0,002 V (n = 6). Kết quả này cho thấy, ion H^+ không tham gia vào phản ứng điện hóa của Hg trên bề mặt điện cực, nhưng cường độ dòng đỉnh hòa tan (I_P) tăng đáng kể. Như vậy có thể giải thích rằng, khi pH của dung dịch thấp sẽ xảy ra quá trình proton hóa vật liệu biến tính làm hạn chế tính chất ưu nước của điện cực biến tính và/hoặc làm giảm tương tác tĩnh điện giữa

chất phân tích và các tâm hoạt động điện hóa trên bề mặt điện cực làm việc. Khi pH lớn hơn 5,0 thì I_P gần như không thay đổi. Hiện tượng này có thể lý giải là khi pH cao, dễ dàng tạo thành kết tủa mercury (II) hydroxide, hạn chế trong giai đoạn làm giàu.

3.3.3. Ảnh hưởng của số lần quét von-ampe vòng tạo AuNPs

Các kết quả của việc khử Au(III) thành AuNPs trên điện cực ErGO-GCE sẽ được minh chứng qua ảnh mapping. Trong luận án này, chúng tôi cố định nồng độ ion Au(III) 2×10^{-4} M trong dung dịch H_2SO_4 0,01 M, nhưng thay đổi số lần quét von-ampe vòng. Hình 3.39 mô tả dạng đường hòa tan và sự biến thiên giá trị I_P của Hg với số lần quét von-ampe vòng khác nhau từ 5 đến 40 vòng quét. Với số vòng quét từ 5 đến 25 vòng, E_P của Hg có xu thế dịch chuyển về phía dương dần, nhưng từ 25 đến 40 vòng thì gần như không thay đổi và xấp xỉ là 0,504 ± 0,003 (V) (RSD: 0,6, n = 4). Tương tự đối với giá trị I_P, cũng tăng dần và không đổi. Kết quả này có thể là do khi tăng số lần quét, AuNPs được hình thành trên vật liệu ErGO tăng làm gia tăng các tâm hoạt động điện hóa thuận lợi tạo hỗn hống với Hg dẫn đến I_P tăng. Song, khi tăng lên đến 40 lần thì I_P gần như thay đổi không đáng kể. Vì vậy, số lần quét 25 vòng là thích hợp để lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3.4. Ảnh hưởng một số thông số kỹ thuật đo trong phương pháp DP-ASV

Kết quả hình 3.40 cho thấy E_P của Hg không thay đổi, song I_P giảm đáng kể từ -0,7 V đến +0,1 V. Trong khi đó, tại thế âm hơn (-1,1 V) và trong môi trường acid yếu (pH 5,0) khả năng ion H^+ dễ bị khử thành khí hydrogen bám trên bề mặt điện cực làm việc làm cản trở quá trình khử ion Hg. Vì vậy, E_{dep} là -0,9 V được lựa chọn do có I_P của Hg là cao nhất. Kết quả thực nghiệm cho thấy t_{dep} từ 60 s đến 300 s, I_P tăng rất tuyến tính với R^2 = 0,9950. Khi t_{dep} lớn hơn 300 s, I_P có giá trị tăng không nhiều. Điều này có thể là do Hg^0 được làm giàu đạt đến cân bằng trên các tâm hoạt động điện hóa của điện cực biến tính. Để tiết kiệm thời gian định lượng và bảo đảm tính chính xác của phép phân tích, tại t_{dep} 240 s có I_P là 8,892 ± 0,019 (μA), với RSD 0,21 %, n = 3 là tối ưu. Khi tăng giá trị biên độ xung, đường nền cũng tăng và tín hiệu hòa tan có xu thế dịch chuyển về phía âm dần. Mặt khác, chân peak bị doãng rộng khi ΔE dao động từ 0,02 V đến 0,10 V. Điều này sẽ ảnh hưởng đến tính chọn lọc khi định lượng ion Hg. Thêm vào đó, I_P của Hg cũng tăng tuyến tính từ 0,02 V đến

0,08 V với R^2 là 0,9362 và phương trình (3.19). Nhưng, khi ΔE tại 0,10 V thì I_P tăng chậm và khả năng tuyến tính giảm. Vì vậy, để tránh hiện tượng doãng peak và tín hiệu hòa tan đủ lớn, giá trị ΔE được lựa chọn là 0,06 V với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của I_P là 0,21%.

3.3.5. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp DP-ASV

Khoảng làm việc và khoảng tuyến tính giữa I_P và nồng độ của Hg của phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính AuNPs/ErGO-GCE được xác định bằng cách thêm dung dịch chuẩn ion Hg từ 2,0 µg/L đến 30,0 µg/L trong dung dịch KCl 0,2 M, pH 5,0 và từ các đường DP-ASV xác định tín hiệu hòa tan. Hình 3.43.B chỉ ra rằng trong khoảng nồng độ của ion Hg từ 20,0 µg/L đến 30,0 µg/L đã có dạng đường cong và do đó, khoảng làm việc được xác định từ 2,0 µg/L đến 20,0 µg/L. Đối với khoảng nồng độ từ 2,0 µg/L đến 20,0 µg/L, phương trình hồi quy tuyến tính như sau: I_P (µA) = (0,052 ± 0,132) + (0,156 ± 0,012)*C_{Hg} (µg/L), R^2 = 0,9954 (3.20). Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng đoạn gần gốc tọa độ để xác định giới hạn phát hiện (LOD) dựa vào quy tắc 3σ, kết quả xác định giá trị LOD = 0,68 µg/L và LOQ = 2,27 µg/L.

Độ lặp lại: Ba nồng độ của Hg sau khi xác định khoảng tuyến tính tại 25%, 50 % và 75% tương ứng với các giá trị là 5,0 µg/L, 10,0 µg/L và 15,0 µg/L. Tại mỗi nồng độ thực hiện chín phép đo lặp lại (n = 9). Kết quả ở bảng 3.11 cho thấy các giá trị $RSD_{Exp.}$ tại ba nồng độ đều rất nhỏ và thấp hơn nhiều so với $^1/_2RSD_H$. Mặt khác, thế đỉnh hòa tan gần như không thay đổi tại ba nồng độ (mỗi nồng độ lặp lại 9 lần) có giá trị là 0,445 ± 0,003 V, RSD = 0,6 %. Như vậy, độ lặp lại của giá trị I_P khi xác định Hg bằng phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính AuNPs/ErGO-GCE có ý nghĩa về mặt thống kê.

Độ tái lặp của điện cực biến tính được đánh giá thông qua cường độ dòng đỉnh hòa tan (I_P) với việc sử dụng một điện cực nền (GCE) và qua năm lần biến tính với vật liệu AuNPs/ErGO. Các điều kiện thí nghiệm hoàn toàn tương tự như trong trường hợp đánh giá độ lặp lại của I_P. Về hình dạng của các đường DP-ASV của Hg có khác nhau, có thể là do quá trình khử GO giống nhau, nhưng khi tổng hợp AuNPs trên ErGO bằng phương pháp điện hóa thì sự sắp xếp các hạt Au có thể không hoàn toàn như nhau. Như hình 3.46B, chỉ ra trong năm lần biến tính trên cùng một điện cực GC, I_P của Hg ở lần biến tính thứ nhất nhỏ hơn so với bốn lần biến tính còn lại

khoảng 9,0%. Trong khi đó, từ lần biến tính thứ hai đến thứ năm gần như không có sự khác nhau đáng kể. Trong tất cả năm lần biến tính, giá trị độ lệch chuẩn tương đối dao động từ 1,2% đến 4,1% với n = 3. Như vậy, so với giá trị dự đoán độ lệch chuẩn tương đối tính theo Horwist trong nội bộ phòng thí nghiệm là nhỏ hơn rất nhiều theo hình 3.46.B. Mặt khác, khi sử dụng ANOVA một yếu tố đối với cả 05 lần biến tính khác nhau thu được kết quả giá trị chuẩn Fisher thực nghiệm là 1,574 nhỏ hơn giá trị $F_{bảng}$ = 3,056. Đồng thời, giá trị *p* tính toán là 0,232 lớn hơn 0,05. Như vậy, sau 05 lần biến tính khác nhau không có sự sai khác về mặt thống kê.

3.3.6. Ảnh hưởng của các chất cản trở

Tất cả các ion kim loại khảo sát đều có thể ảnh hưởng tiêu cực, tức là làm giảm dòng đỉnh hòa tan (I_P) của ion Hg tại tỷ lệ gấp 10 lần nồng của ion Hg. Trong đó, bốn ion như Na, K, Ca và Al có khả năng tạo hỗn hống với thủy ngân kim loại nhưng ở thế điện phân làm giàu -0,9 V thì không thể khử được về kim loại. Riêng đối với ba ion kim loại Mg, Mn và Fe nếu như khi bị khử về kim loại mặc dù không có khả năng tạo hỗn hống với mercury kim loại, nhưng lại ảnh hưởng rất nhiều đến I_P. Hiện tượng này có thể là do các ion kim loại Mg, Mn và Fe^{III} có khả năng tạo phức với một số nhóm chức của vật liệu graphene oxide dạng khử. Với ba ion kim loại Cu^{II}, Pb và Zn^{II} dễ dàng tạo hỗn hống với kim loại mercury trong giai đoạn làm giàu. Điều này sẽ dẫn đến cản trở dòng đỉnh hòa tan của ion Hg với nồng độ lớn. Đặc biệt là Cu kim loại cũng có khả năng tạo thành hợp chất gian kim loại với kim loại Au. Kết quả làm giảm khả năng làm giàu mercury trên vật liệu AuNPs/ErGO. Mặt khác, đối với tất cả ion kim loại khảo sát cho thấy thế đỉnh hòa tan của mercury gần như thay đổi không đáng kể, dao động từ +0,442 V đến +0,488 V.

3.3.7. Áp dụng phân tích mẫu thật

Kết quả ở bảng 3.12 cho thấy, với phương pháp DP-ASV dùng điện cực biến tính AuNPs/ErGO-GCE có giá trị độ thu hồi dao động từ 92 % đến 108 % so với AOAC là hoàn toàn chấp nhận được khi nồng độ Hg nhỏ hơn 10 µg/L. Ngoài ra, khi so sánh kết quả của phương pháp DP-ASV với phương pháp CV-AAS với thiết bị MA-3000 cho giá trị chuẩn Student đều nhỏ hơn giá trị chuẩn Student là 4,303. Với các kết quả này, có thể thấy phương pháp DP-ASV dùng điện cực biến tính AuNPs/ErGO-GCE có độ đúng tốt, hoàn toàn có thể ứng dụng thay thế các phương pháp truyền thống như CV-AAS

trong phân tích hàm lượng Hg trong mẫu nước. Nồng độ mercury trong ba mẫu nước là rất thấp và nhỏ hơn giới hạn định lượng. So với giới hạn cho phép WHO là chưa có hiện tượng ô nhiễm mercury trong các mẫu nước phân tích.

KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu cơ sở lý thuyết và kết hợp với các kết quả thực nghiệm thu được, rút ra một số kết luận như sau:

1. Đã tổng hợp được các vật liệu tổ hợp: ZnO/ErGO và AuNPs/ErGO bằng phương pháp thủy nhiệt và kết hợp với phương pháp điện hóa. Sự hình thành hai vật liệu tổ hợp ZnO/ErGO và AuNPs/ErGO đã được chứng minh bằng một số phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như: XRD, FT-IR, SEM-EDS-Mapping, HR-TEM, BET, Raman và EIS. Các kết quả đặc trưng vật liệu cho thấy:

- ZnO thể hiện sự hình thành các hạt có kích thước nano, có kích thước dao động trong khoảng 100–300 nm. ZnO/ErGO sở hữu độ kết tinh cao, cấu trúc xốp ổn định, các hạt nano ZnO phân bố đều trên nền ErGO, diện tích bề mặt lớn và khả năng dẫn điện ưu việt, mở ra triển vọng ứng dụng vật liệu này trong cảm biến điện hóa.

- AuNPs/ErGO có cấu trúc ổn định, tính chất vật lý và hóa học được cải thiện rõ rệt so với ErGO. AuNPs/ErGO được tổng hợp thành công với kích thước hạt nano gold được xác định khoảng 10 nm, phân bố đều trên bề mặt ErGO, tạo nên vật liệu có tiềm năng ứng dụng cao trong các lĩnh vực cảm biến điện hóa

2. Kết quả khảo sát điện cực cho thấy tính vượt trội của vật liệu tổ hợp ZnO/ErGO đã làm tăng độ dẫn điện với tổng trở nhỏ (R_{ct} = 924 Ω) và diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực (A = 0,13 cm^2) do đó làm tăng cường độ dòng đỉnh của Pb và Cd với phương pháp DP-ASV.

- Phương pháp ASV sử dụng điện cực biến tính ZnO/ErGO-GCE đã được áp dụng để phân tích đồng thời Pb và Cd trong nước, phương pháp có độ nhạy cao, giới hạn phát hiện thấp, lần lượt là 0,45 µg/L đối với Cd và 1,69 µg/L đối với Pb.

- Điện cực biến tính ZnO/ErGO-GCE được so sánh với hai loại điện cực khác là ErGO-GCE và BiF/ErGO-GCE. Kết quả khảo sát về đặc tính điện cực, xác định giới hạn phát hiện (LOD) và khoảng tuyến tính của ba loại điện cực trên cho thấy điện cực biến

tính ZnO/ErGO-GCE có khoảng tuyến tính rộng hơn cho thấy khả năng ứng dụng trong việc xác định đồng thời Pb và Cd trong nước so với hai loại điện cực ErGO-GCE và BiF/ErGO-GCE.

3. Kết quả chứng minh vật liệu nano tổ hợp AuNPs/ErGO đã làm tăng độ dẫn điện với tổng trở nhỏ (R_{ct} = 130,8 Ω) và diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực lớn (A = 0,075 cm^2) do đó làm tăng cường độ dòng đỉnh đối với Hg. Phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính AuNPs/ErGO-GCE đã được áp dụng để xác định hàm lượng Hg trong nước. Phương pháp có độ nhạy cao và giới hạn phát hiện là 0,68 μg/L đối với Hg.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Nguyen Dinh Luyen, Ha Thuy Trang, Pham Yen Khang, Nguyen Mau Thanh, Ho Xuan Anh Vu, Nguyen Hai Phong, Dinh Quang Khieu, *Simultaneous determination of Pb and Cd by electrochemical method using ZnO/ErGO-modifed electrode*, Journal of Applied Electrochemistry, https://doi.org/10.1007/s10800-023-02005-8 (Q2, 1572-8838, ISI).

2. Ha Thuy Trang, Ho Xuan Anh Vu, Pham Khac Lieu, Tran Ngoc Tuyen, Huynh Van Chung, Ho Van Thanh, Hoang Ho Thuy Duong, Nguyen Hai Phong, Nguyen Dinh Luyen and Dinh Quang Khieu, *Electrochemical determination of mercury in surface water samples using Aunanoparticles /electrochemically reduced graphene oxide modifiedelectrode*, Materials Research Express, Vol 12 (2025) 015005 (Q2, ISSN: 2053-1591).

3. Nguyễn Đình Luyện, Hà Thùy Trang, Hồ Xuân Anh Vũ, Nguyễn Hải Phong, *Nghiên cứu xác định đồng thời chì và cadmium trong môi trường nước bằng phương pháp von-ampe hòa tan sử dụng điện cực biến tính BiF/ErGO-GCE*, Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên, Tập 133, Số 1A, 23 – 30, 2023, ISSN: 1859-1388.

4. Hà Thùy Trang, Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Hải Phong, Hồ Xuân Anh Vũ, Hoàng Hồ Thùy Dương, *Nghiên cứu xác định đồng thời Cadmiumum và Lead bằng phương pháp von – ampe hòa tan anode sóng vuông dùng ErGO/GCE*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. 29 (2025) 145 – 156. DOI:10.64302/joshusc.v29n2.1236

HUE UNIVERSITY
UNIVERSITY OF SCIENCES

HA THUY TRANG

DEVELOPMENT OF MODIFIED ELECTRODES WITH GRAPHENE OXIDE FOR DETERMINATION OF SELECTED TOXIC METALS IN WATER BY STRIPPING VOLTAMMETRY METHOD

Field: Analytical Chemistry
Code: 9.440.118

ABSTRACT OF THE PHD DISSERTATION IN ANALYTICAL CHEMISTRY

Supervisors:
1. Assoc. Prof. Dr. Nguyen Hai Phong
2. Assoc. Prof. Dr. Nguyen Dinh Luyen

HUE, 2025

INTRODUCTION

Mercury (Hg) is regarded as the most toxic element among heavy metals. The presence of mercury species in the environment originates from both natural and anthropogenic sources, including volcanic activity, agricultural practices, non-ferrous metallurgy, and the combustion of coal, oil, and municipal waste. Lead (Pb) and cadmium (Cd) are also highly toxic metals, ranking just after mercury (Hg) in terms of toxicity, and they pose serious risks to humans as well as to flora and fauna. Exposure to lead and cadmium may result in severe health effects such as cancer, liver dysfunction, neurological disorders, cardiovascular diseases, and other pathological conditions. Therefore, the assessment of mercury, lead, and cadmium contamination levels has attracted considerable attention from the scientific community.

Currently, various analytical techniques have been developed for the determination of heavy metals, particularly spectroscopic methods such as graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS), flame atomic absorption spectrometry (F-AAS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). These techniques offer low detection limits, high sensitivity, and are widely accepted as standard methods for heavy metal analysis. However, the analytical procedures often involve separation and preconcentration steps, making them complex, time-consuming, and reliant on costly instrumentation, which results in high analytical expenses. In recent years, electrochemical analytical methods have partially replaced spectroscopic techniques for the determination of heavy metal ions. Among these methods, anodic stripping voltammetry (ASV) is one of the most widely used techniques due to its high sensitivity and low detection limits. In addition, the use of electrodes modified with novel nanostructured materials has demonstrated significant potential and has attracted increasing scientific interest. Graphene-based materials, such as graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), have been functionalized with various materials and employed to modify glassy carbon electrodes (GCEs) for the electrochemical determination of mercury. The development of analytical methods with high sensitivity and low limits of quantification is therefore essential. Motivated by these practical considerations, this dissertation is

entitled: **"Development of modified electrodes with graphene oxide for determination of selected toxic metals in water by stripping voltammetry method".**

OVERVIEW

1.1. INTRODUCTION TO SELECTED HEAVY METALS

1.1.1. Introduction to lead (Pb)
1.1.2. Introduction to cadmium (Cd)
1.1.3. Introduction to mercury (Hg)

1.2. REDUCED GRAPHENE OXIDE MATERIALS

1.2.1. Graphite
1.2.2. Graphene
1.2.3. Graphite oxide and graphene oxide
1.2.4. Reduced graphene oxide (rGO)

1.3. ErGO-BASED COMPOSITE MATERIALS

1.3.1. BiF/ErGO composite material
1.3.2. ZnO/ErGO composite material
1.3.3. AuNPs/ErGO composite material

1.4. CURRENT STATUS OF RESEARCH ON THE ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF HEAVY METALS AT NATIONAL AND INTERNATIONAL LEVELS

1.4.1. Domestic research status
1.4.2. International research status

RESEARCH CONTENTS AND METHOD

2.1. RESEARCH CONTENTS

Content 1: Synthesis of GO, ErGO, ZnO/GO, and AuNPs/GO materials using chemical, hydrothermal, and electrochemical methods, followed by the characterization of their physicochemical properties.

Content 2: Investigation of the simultaneous determination of lead (Pb) and cadmium (Cd) by anodic stripping voltammetry (ASV) using three types of modified electrodes: ErGO–GCE, BiF/ErGO–GCE, and ZnO/ErGO–GCE. These modified electrodes were applied to the simultaneous analysis of lead and cadmium in water samples.

Content 3: Investigation of mercury (Hg) determination by anodic stripping voltammetry using an AuNPs/ErGO–GCE modified electrode. The AuNPs/ErGO–GCE electrode was applied to the analysis of mercury in water samples.

2.2. RESEARCH METHODS

2.2.1. Research objects

2.2.2. Material synthesis methods

2.2.3. Working electrode modification procedure

2.2.4. Material characterization methods

2.2.5. Electrochemical analysis methods

2.2.6. Sample collection and pretreatment

2.2.7. Data processing and analysis methods

2.3. CHEMICALS AND INSTRUMENTATION

2.3.1. Chemicals

2.3.2. Instruments and apparatus

RESULTS AND DISCUSSION

3.1. MATERIAL SYNTHESIS

3.1.1. Synthesis of ErGO and ZnO/ErGO materials

3.1.1.1. Investigation of the electrochemical reduction of GO

Synthesis of the ErGO-modified electrode (ErGO-GCE): The results shown in Figure 3.1 indicate that at a potential close to −1.2 V during the first scan, an increase in cathodic current is observed. A well-defined reduction peak appears at −1.683 V with a peak current of -5.087×10^{-2} mA. The reduction process of GO to ErGO is considered to be completed. The resulting electrode is denoted as ErGO-GCE and is ready for the simultaneous analysis of Pb and Cd.

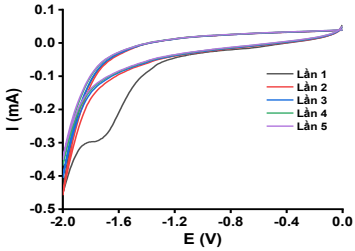


Figure 3.1. CVs curves for reducing GO to ErGO.

Synthesis of the ZnO/ErGO-GCE modified electrode: Figure 3.2 shows that during the first scan, when the potential at the working electrode approaches −1.0 V, the cathodic current begins to increase and a distinct reduction peak appears at −1.685 V. However, in subsequent scans, no reduction peak is observed, and the cathodic and anodic curves almost overlap. This indicates that the reduction of ZnO/GO to ZnO/ErGO has been completed.

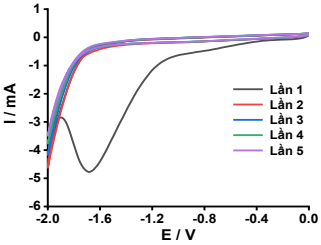


Figure 3.2. CVs curves for reducing GO to ErGO for the fabrication of the ZnO/ErGO-GCE modified electrode.

3.1.1.2. Characterization of ZnO/ErGO materials

a) XRD and Raman spectra:

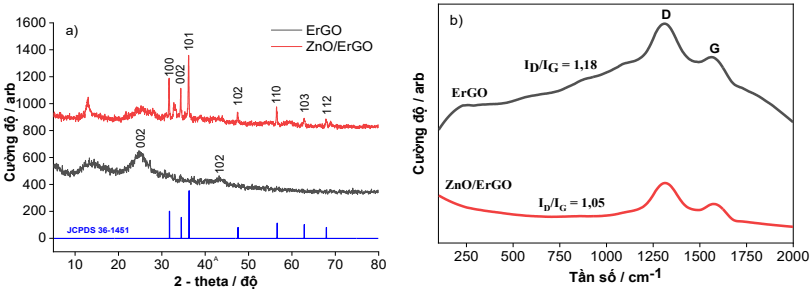


Figure 3.3. a) XRD patterns and b) Ramma spectra of ErGO and ZnO/ErGO

For ErGO, a diffraction peak of the (002) plane is observed at 24°, indicating a lattice spacing of 0.36 nm. In crystalline graphite, the increase in lattice spacing in rGO indicates the oxygen functional groups (compared with the spacing of around 0.1 nm in GO). The broad peak in these samples is assigned to a few layers of rGO sheets in the material, indicating the multilayer domains with a few mono-layered rGO sheets. On the XRD pattern of ZnO/ErGO, the peaks at 2θ of 31.7, 34.4, 36.2, 47.5, 56.5, 62.9, and 67.8, indexed as the (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), and (112) planes for ZnO wurtzite structure, respectively, are observed. Low and broad diffraction peaks at 24.5 and 42.8° are assigned to the (102) and (102) plane of the rGO structure, demonstrating reductive graphene oxide and indicating the GO reduction completion. These results indicate the formation of ZnO/ErGO composite. Figure 1b shows the Raman spectra of the ErGO and ZnO/ErGO samples at ambient temperature. It is clear that the peaks at 1310 and 1582 cm^{-1} present the D and G structural bands of rGO carbon. The G band is assigned to the Raman-active E_{2g} mode and reveals the existence of the sp^2 carbon-type structure. The D band exhibits the presence of hexagonal graphitic layers.

Compared with GO, ZnO/ErGO exhibits a shift in the wavenumber of 5 and 3 cm^{-1} for the D and G bands. The former is associated with a reduced number of sheets, and the latter is related to the chemical interaction between ZnO and ErGO in the composite. The small D/G intensity ratio implies a few defects in ZnO/ErGO. Compared with ErGO (I_D/I_G = 1.18), ZnO/ErGO has this ratio of 1.05, indicating the participation of sp^2 carbon-type structures due to the presence of ZnO in ZnO/ErGO. Therefore, this confirms the formation of the GO/ZnO composite.

b) The structural characteristics of ErGO, ZnO, and ZnO/rGO were evaluated based on nitrogen adsorption–desorption isotherm data.

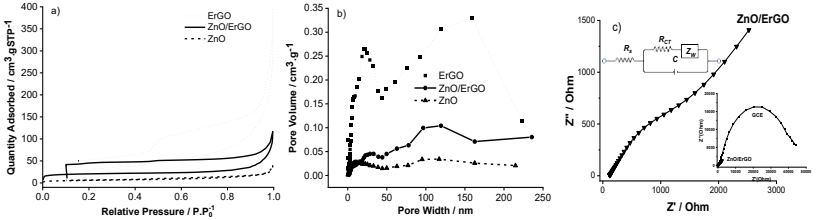


Figure 3.4. a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and b) pore distribution curves of ZnO, ErGO, and ZnO/ErGO and c) Electrochemical impedance spectra of bare GCE and ZnO/ErGO-GCE.

As shown in 3.4.a, ErGO displays a type-IV mesoporous nitrogen adsorption/desorption behavior with the H-2 hysteresis loop (ink-bottle-shape pore), while ZnO and ZnO/ErGO reveal the H-3 hysteresis loop (slit-like pore), according to the IUPAC classification. The specific surface area of ErGO, ZnO, and ZnO/ErGO is 108.7, 20.8, and 74 m^2 g^{-1}, respectively. A considerable decrease in the specific surface area of ZnO/ErGO compared with ErGO indicates that ZnO and rGO form a composite during thermal hydrolysis. Based on Figure 3.4c, it is found that GCE has the R_{ct} value of 3212 Ω, while the R_{ct} value obtained for ZnO/ErGO composite decreases significantly from 3212 Ω to 924 Ω. Thus, this result indicates a fast electron transfer ratio of kinetics for the ZnO/ErGO-modified electrode.

c) Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

The analytical results obtained from Figures 3.5, 3.6, and 3.7 confirm the successful synthesis of the ZnO/ErGO composite material.

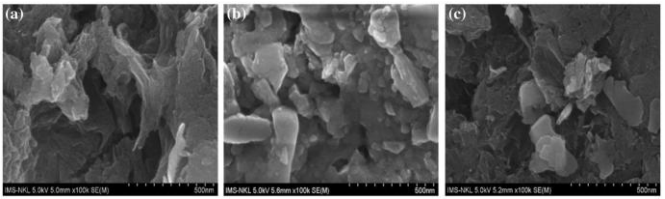


Figure 3.5. SEM observation of ErGO (a); ZnO (b); ZnO/ErGO (c)

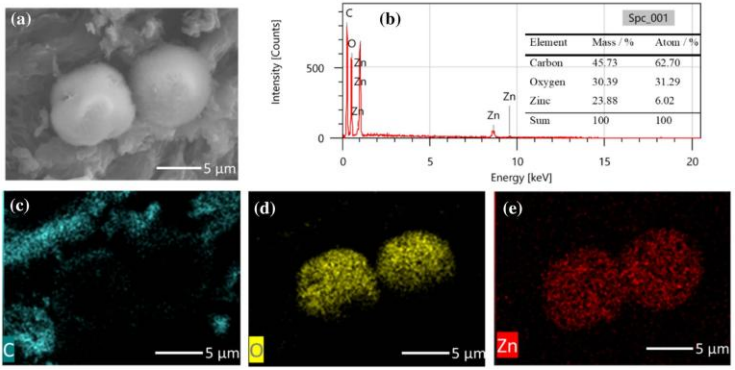


Figure 3.6. a) Electron image; b) EDX spectrum; c–e) elemental X-ray mapping of ZnO/ErGO composite.

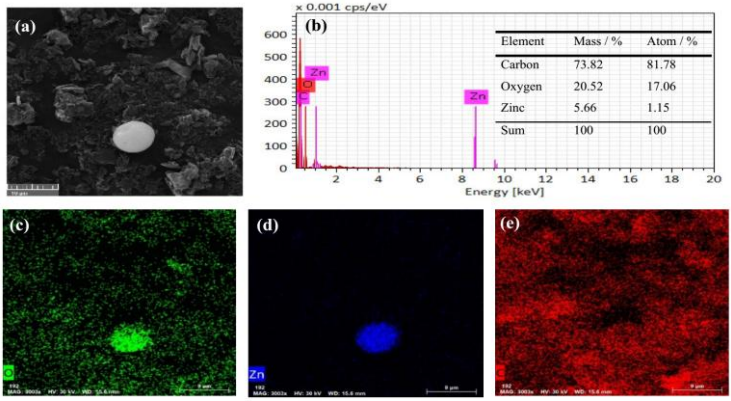


Figure 3.7. a) Electron image; b) EDX spectrum; c–e) elemental X-ray mapping of electrode surface modified by ZnO/ErGO.

3.1.1.3. Electrochemical characteristics of the working electrodes

The value of ΔE_P ($\Delta E_P = E_{PA} - E_{PC}$) of the four electrodes decreases (0.083, 0.083, 0.077, and 0.071 V; Figure 3.8.a). In addition, the peak

current of Cd(II) (5.658 µA) and Pb(II) (4.228 µA) is the highest for the ZnO/ErGO-GCE electrode (Figure 3.8.b). Specifically, it is 2.5, 1.2, and 1.3 times that of GCE, ZnO-GCE, and GO-GCE, respectively. Therefore, ZnO/ErGO-GCE is suitable for the simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II). This conclusion is also supported by the results of the electrodes' active area (table 3.1).

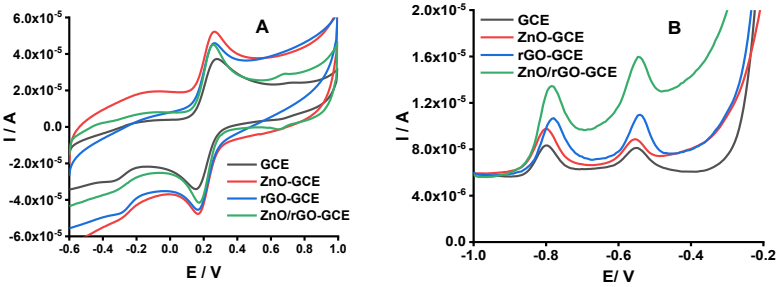


Figure 3.8. CV (A) curves of $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ system and DP-ASV curves of Cd(II) and Pb(II) (B) of four GCE, ZnO-GCE, rGO-GCE and ZnO/ErGO-GCE.

3.1.2. Synthesis of AuNPs/ErGO material

The GCE was fabricated through a two-step procedure to obtain the AuNPs/ErGO-GCE, as illustrated in figure 3.9.

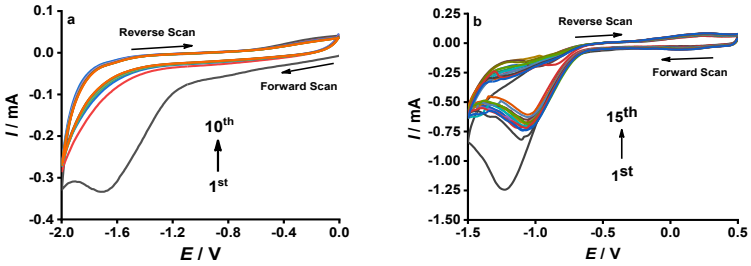


Figure 3.9. CVs curves for reducing GO to ErGO a) and Au(III) to AuNPs b)

These results indicate the successful formation of AuNPs on the ErGO-GCE surface.

3.1.2.2. Material characterization

a) XRD and FT-IR spectra:

The results presented in Figure 3.10 confirm the formation of the AuNPs/ErGO composite material.

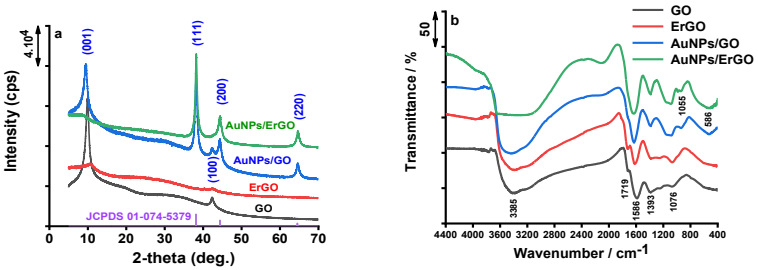


Fig.3.10. a) XRD patterns and b) FT-IR spectra of GO, ErGO, AuNPs/GO, and AuNPs/ErGO

b) Raman spectra:

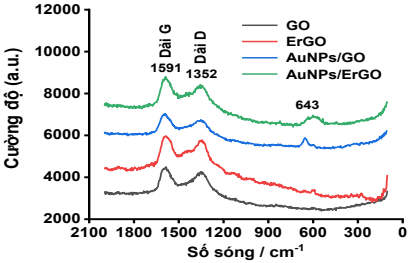
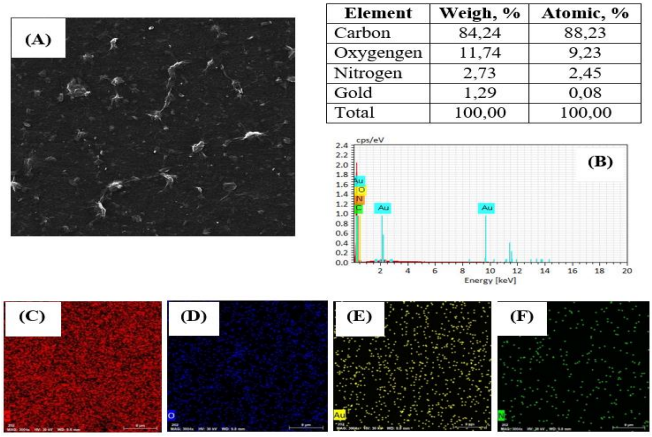


Figure 3.11. Raman spectra of GO, ErGO, AuNPs/GO, and AuNPs/ErGO materials.

The Raman spectra shown in Figure 3.11 correspond to four materials in the following order: GO, ErGO, AuNPs/GO, and AuNPs/ErGO. The intensity ratios of the D to G bands (I_D/I_G) are 0.840 for GO, 0.898 for ErGO, 0.952 for AuNPs/GO, and 1.072 for AuNPs/ErGO. Compared with GO, the ID/IG ratios of ErGO and AuNPs/ErGO after electrochemical reduction increase significantly. This increase provides clear evidence for the restoration of the conjugated sp^2 carbon (Csp^2) graphene network following the electrochemical reduction of GO.

c) SEM-EDS-Mapping: EDS spectrum results show the ratio C:O = 7.2, demonstrating that the electrochemical reduction of GO strongly reduces oxygen-containing functional groups. On the other hand, the composition of the element nitrogen accounts for 2.73%, possibly due to contamination during the synthesis process and poor washing. As shown in Figure 3c-f, gold particles appeared on the rGO matrix with a reasonably uniform size and distribution with a composition of 1.29% by weight. These results confirm the successful fabrication of Au/ErGO-GCE.



Element	Weigh, %	Atomic, %
Carbon	84,24	88,23
Oxygengen	11,74	9,23
Nitrogen	2,73	2,45
Gold	1,29	0,08
Total	100,00	100,00

Figure. 3.12. (A) SEM image, (B) EDS spectrum and mapping image of elements (C) C element, (D) O element, (E) Au element and (F) N element in AuNPs/ErGO composite.

d) HR-TEM:

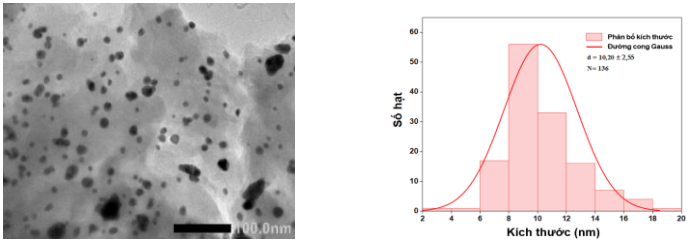


Figure 3.13. HR-TEM image (A) and Gaussian fitting (B).

Based on the HR-TEM image, the AuNPs are observed to be relatively uniformly distributed on the ErGO sheets. From the step-height profile and Gaussian fitting, the average particle size of the AuNPs is determined to be 10 - 20 nm with a corresponding standard deviation of 2.55 nm. These results further confirm the successful electrochemical fabrication of AuNPs/ErGO on the GCE substrate. Such a nanostructured electrode is advantageous for the determination of Hg^{2+} ions in aqueous media using anodic stripping voltammetry (ASV).

3.1.2.3. Investigation and selection of the working electrode

The working electrodes investigated include GCE, GO-GCE, ErGO-GCE, AuNPs/GO-GCE, and AuNPs/ErGO-GCE. The results presented in figure 3.14 and table 3.2 show that the AuNPs/ErGO

material has the smallest *R*p value (147 Ω) and largest area (0.075 cm^2), accelerating the electron transfer process and enhancing the material's conductivity. Based on the electrochemically active surface area and charge-transfer resistance results, AuNPs/ErGO was selected as the modifier for the glassy carbon electrode to determine Hg in water by anodic stripping voltammetry.

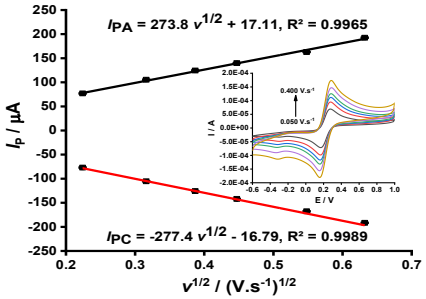


Figure 3.14. Linear regression lines between I_P and the square root of scan rate (an inset presents CVs at potential scan rates from 0.050 $V.s^{-1}$ to 0.400 $V.s^{-1}$) for the AuNPs/ErGO-GCE.

Table 3.2. Parameters of five electrode types

Electrode	A_{anodic} (cm^2)	$A_{cathodic}$ (cm^2)	A_{TB} (cm^2)	I_{PA} / I_{PC}[(a)]	R_p (Ω)
Bare GCE	0.034	0.032	0.033	1.00 ± 0.01	109.8
GO-GCE	0.027	0.027	0.027	0.97 ± 0.01	1551.0
ErGO-GCE	0.045	0.044	0.045	0.99 ± 0.02	867.1
AuNPs/GO-GCE	0.063	0.066	0.065	0.99 ± 0.02	688.4
AuNPs/ErGO-GCE	0.074	0.075	0.075	0.99 ± 0.01	130.8

[(a)]: Ave ± Sd (n = 6)

3.2. Simultaneous determination of Pb and Cd in water

3.2.1. Simultaneous determination of Pb and Cd by SqW-ASV using ErGO/GCE

3.2.1.1. Effect of the deposition potential

Based on preliminary experiments and literature references, deposition potentials in the range from −0.80 V to −1.20 V were investigated. As shown in figure 3.16, when E_{Dep} was shifted toward more negative values, the peak current (I_P) gradually increased and reached a maximum at −1.10 V for Pb, with I_P = 22.19 ± 0.69 µA and RSD = 2.99%. For Cd, I_P also increased but to a much lesser extent, reaching I_P = 4.00 ± 0.14 µA with RSD = 3.55%. At deposition potentials of −0.80

V and −0.85 V, the I_P of Cd decreased significantly, while the I_P of Pb changed only slightly. At E_{Dep} = −1.20 V, the I_P of Pb decreased, whereas the I_P of Cd showed no significant increase. To avoid the simultaneous deposition of other metal ions present in the solution, a deposition potential of −1.10 V was selected as the optimal value.

3.2.1.2. Effect of the deposition time

The deposition time (t_{Dep}) was investigated in the range from 60 s to 300 s. The results presented in Figure 3.17 show a clear difference in the stripping peak currents of Cd and Pb. For Pb, no linear relationship between I_P and t_{Dep} was observed. When t_{Dep} increased from 180 s to 300 s, the I_P of Pb increased only slightly. In contrast, a linear increase between I_P and t_{Dep} was observed for Cd. These results indicate that, at the same concentration of 25 μg/L, Pb exhibits a much higher stripping peak current than Cd, demonstrating a higher sensitivity or a larger amount of Pb accumulated on the ErGO electrode surface. Consequently, when t_{Dep} exceeded 180 s, the I_P of Pb increased slowly. To ensure convenient quantification and reasonable analysis time, a deposition time of 180 s was selected.

3.2.1.3. Effect of the Pulse Amplitude

Pulse amplitudes (ΔE) ranging from 10 mV to 50 mV were investigated, as shown in Figure 3.18. The experimental results indicate that increasing ΔE led to an increase in I_P for both Cd and Pb (Figure 3.18a). For Pb, the increase in I_P exhibited a nearly linear trend. Moreover, $I_{P,Pb}$ increased more rapidly than $I_{P,Cd}$, as reflected by the slopes of equations (3.3) and (3.4) in the ΔE range from 10 mV to 40 mV. However, when ΔE reached 50 mV, the I_P of Cd decreased compared to that obtained at ΔE = 40 mV. Therefore, a pulse amplitude of 40 mV was selected as the optimal value.

3.2.1.4. Effect of the Square-wave Frequency

The effect of square-wave frequency (f) was investigated in the range from 10 Hz to 50 Hz, as illustrated in Figure 3.19. The results show that the I_P values of Cd and Pb increased nearly linearly with increasing f, with high coefficients of determination. However, at f = 50 Hz, the I_P of Pb exhibited a large error, with RSD = 14.6%.

At f = 40 Hz, the stripping peak currents of both Cd and Pb remained sufficiently high, while the RSD values were low, specifically 1.5% for Cd and 3.6% for Pb. Therefore, a square-wave frequency of 40 Hz was selected for subsequent experiments.

3.2.1.5. Evaluation of the reliability of the SqW-ASV method

The concentration ranges of Cd(II) and Pb(II) ions were investigated from 10 µg/L to 150 µg/L in acetate buffer solution (pH 5.0) under the optimized experimental conditions. As shown in Figure 3.20, Pb exhibited two distinct linear ranges: from 10 µg/L to 50 µg/L and from 50 µg/L to 150 µg/L, with the following linear regression equations:

I_P (µA) = (-6.23 ± 13.40) + (1.664 ± 0.404) C_{Pb} (µg/L), R = 0.9914 (3.8)

I_P (µA) = (56.58 ± 4.14) + (0.338 ± 0.039) C_{Pb} (µg/L), R = 0.9980 (3.9)

Equations (3.8) and (3.9) indicate that the sensitivity in the lower concentration range is approximately five times higher than that in the higher concentration range. This phenomenon may be attributed to near-saturation accumulation of Pb on the ErGO/GCE surface at higher Pb concentrations. In contrast, Cd exhibited only one linear range, described by the following equation:

I_P (µA) = (-4.92 ± 1.63) + (0.40 ± 0.02) C_{Cd} (µg/L), R = 0.9984 (3.10)

Thus, in the low concentration range from 10 µg/L to 50 µg/L, the sensitivity for Pb is approximately four times higher than that for Cd. The experimental results demonstrate that the ErGO modified electrode is highly sensitive for Pb determination. According to Ref. [133], the limits of detection (LOD), calculated based on the 3σ criterion, were 4.87 µg/L for Cd and 7.24 µg/L for Pb.

The repeatability of the stripping peak current was evaluated using the experimental relative standard deviation ($RSD_{Exp.}$, %) and the relative standard deviation calculated according to RSD_H at selected metal ion concentrations. Two experiments were conducted with different concentrations of Cd and Pb: Experiment 1 (TN1): C_{Cd} = 20 µg/L và C_{Pb} = 10 µg/L; Experiment 02 (TN2): C_{Cd} = 40 µg/L và C_{Pb} = 20 µg/L. After seven repeated measurements, the results were as follows:

TN 1: $I_{P,Cd}$ = 3,85 ± 0,36, RSD = 9,5 % và $I_{P,Pb}$ = 6,24 ± 0,48, RSD = 7,7 %

TN 2: $I_{P,Cd}$ = 13,68 ± 1,26, RSD = 9,2 % và $I_{P,Pb}$ = 12,45 ± 0,67, RSD = 5,4 %

The experimental RSD values for both Cd and Pb were lower than $^1/_2RSD_H$ at the investigated concentrations, indicating acceptable repeatability.

3.2.1.6. Application to real sample analysis

The results presented in table 3.3 show that Cd and Pb could not be detected in tap water using the SqW-ASV method with the ErGO-GCE modified electrode. However, when standard Cd and Pb solutions

were spiked into the tap water sample at concentrations of 5 μg/L and 10 μg/L, respectively, the recoveries of Cd and Pb were 93 ± 5% and 97 ± 13% after three measurements. These results are considered satisfactory, indicating good accuracy. Overall, the reliability evaluation demonstrates that the SqW-ASV method using an ErGO-GCE has strong potential for the determination of Cd and Pb in water, with detection limits of 4.87 μg/L for Cd and 7.24 μg/L for Pb.

3.2.2. Simultaneous determination of Pb and Cd by DP-ASV using a BiF/ErGO-GCE

3.2.2.1. Effect of graphene oxide volume and Bi(III) concentration

The volume of graphene oxide (GO, 1 mg/mL) used for GCE modification was investigated in the range of 2, 4, 6, 8, and 10 μL. In addition, the concentration of Bi(III) in the analytical solution was examined from 50 to 250 μg/L. Figure 3.22a shows that the stripping peak currents of Cd and Pb reached their maximum values at a GO volume of 4 μL (GO 1.0 mg/mL), with low relative standard deviations (RSD) of 1.17% and 7.55% for Cd and Pb, respectively. When the GO volume increased to 6.0 μL, the peak currents of both Cd and Pb decreased and exhibited larger deviations. Therefore, a GO volume of 4 μL was selected as the optimal value for subsequent experiments. As shown in Figure 3.22b, increasing the Bi(III) concentration from 50 to 250 μg/L led to an increase in the stripping peak currents of Cd and Pb, reaching maximum values at 150 μg/L, with low RSDs of 1.67% for Cd and 0.84% for Pb. Consequently, a Bi(III) concentration of 150 μg/L was chosen as optimal.

3.2.2.2. Effect of deposition potential and deposition time

The stripping signals of Cd and Pb increased significantly as the deposition potential shifted from −0.8 V to −0.9 V. However, when the potential became more negative from −0.9 V to −1.3 V, the stripping peak currents of Cd and Pb gradually decreased (Figure 3.23a). Based on these results, a deposition potential of −0.9 V was selected. As shown in Figure 3.23b, the peak currents of Cd and Pb reached their maximum values at a deposition time of 240 s and exhibited good repeatability, with RSDs of 1.9% for Cd and 3.9% for Pb. Therefore, a deposition time of 240 s was chosen for further experiments.

3.2.2.3. Effect of pulse amplitude

The stripping peak currents of Cd and Pb increased gradually and reached their maximum at a pulse amplitude (ΔE) of 120 mV (Figure

3.24); however, the stripping signals showed poor repeatability. At a pulse amplitude of 100 mV, high stripping signals with good repeatability were obtained, with RSD of 1.9% for Cd and 2.5% for Pb. Thus, a pulse amplitude of 100 mV was selected as the optimal value.

3.2.2.4. Evaluation of the reliability of the DP-ASV method

As shown in Figure 3.25, when the concentrations increased from 5 to 30 μg/L, the stripping peak currents increased linearly with the concentrations of Cd and Pb. The limits of detection (LOD) for Cd and Pb were determined to be 1.50 μg/L and 1.39 μg/L, respectively, while the limits of quantification (LOQ) were 5.01 μg/L for Cd and 4.65 μg/L for Pb. The repeatability of the stripping peak currents of Cd and Pb was evaluated using the relative standard deviation (RSD) at three concentration pairs: (20 μg/L and 10 μg/L), yielding RSD of 1.9% and 2.0%; (40 μg/L and 20 μg/L), yielding 5.3% and 2.7%; and (60 μg/L and 30 μg/L), yielding 2.2% and 2.5%, respectively. All RSD values were lower than $^1/_2$ RSD_H at the corresponding concentrations [156]. These results indicate excellent repeatability of the stripping peak currents for Cd and Pb when using the BiF/ErGO-GCE in the DP-ASV method. Overall, these findings demonstrate that the DP-ASV method employing a BiF/ErGO-GCE shows strong potential for the simultaneous determination of Cd and Pb in water samples.

3.2.2.5. Application to real sample analysis

As shown in table 3.6, the concentrations of Cd and Pb in the two river water samples were below the detection limits and far lower than the maximum permissible levels for domestic water according to QCVN 08-MT:2023/BTNMT. Furthermore, Cd and Pb were not detected by ICP-MS analysis. These results confirm the reliability of the DP-ASV method using the BiF/ErGO-GCE. The method demonstrates high accuracy and low detection limits for the simultaneous determination of Cd and Pb in water samples, with LOD of 1.50 μg/L for Cd and 1.39 μg/L for Pb. These values are significantly lower than those obtained using the SqW-ASV method with an ErGO-GCE, for which the LOD were 4.87 μg/L for Cd and 7.24 μg/L for Pb. This clearly indicates the substantial improvement in sensitivity achieved by employing the BiF/ErGO-GCE for the simultaneous analysis of Cd and Pb.

3.2.3. Simultaneous determination of Pb and Cd by DP-ASV using a ZnO/ErGO-GCE modified electrode

3.2.3.1. Effect of modifier volume

The volume of the ZnO/GO suspension (1 mg/mL) drop-cast into the GCE surface was investigated in the range from 2.5 µL to 12.5 µL. After deposition, the electrode was electrochemically reduced by cyclic voltammetry (CV) in 0.1 M PBS (pH 7.0). The volume of the ZnO/GO modifier significantly affected the electrode modification. As shown in Figure 3.27, at a ZnO/GO volume of 5 µL, the peak currents of Pb and Cd reached their maximum values. However, when the volume of the ZnO/GO suspension was further increased, the I_P values of both metals decreased, with a pronounced decrease observed for Pb. Therefore, a volume of 5 µL ZnO/GO was selected for subsequent experiments.

3.2.3.2. Effect of pH

To avoid hydrolysis and the formation of hydroxide species of Pb and Cd ions, the stripping signals of Pb and Cd ions using the modified electrode in DP-ASV were investigated over a pH range from 2.4 to 6.5 in acetate buffer solutions (HAc/NaAc). At pH values from 2.4 to 5.5, the IP values of Pb and Cd gradually increased and reached maximum values at pH 5.5. At low pH, protonation of functional groups such as –COOH and –OH on the ErGO material easily occurs, leading to a reduced metal accumulation capability. At higher pH values, the formation of metal hydroxide precipitates and anionic metal–hydroxide complexes limits the accumulation of Pb and Cd on the working electrode surface. Therefore, pH 5.5 was selected as the optimal value for further studies.

3.2.3.3. Effect of instrumental parameters

The deposition potential (E_{Dep}) was investigated in the range from −0.8 V to −1.3 V. As shown in figure 3.29A, relatively high I_P values for Pb and Cd were obtained at −1.1 V for Pb (9.903 µA) and −1.2 V for Cd (4.690 µA). At −0.8 V, the I_P of Cd was very low (0.925 µA), nearly five times lower, due to the deposition potential being close to the stripping peak potential of Cd ($E_{P,Cd}$ = −0.76 V), resulting in inefficient accumulation. On the other hand, at excessively negative deposition potentials, hydrogen evolution may occur on the modified electrode surface, adversely affecting both the deposition and stripping processes. Moreover, to avoid the co-deposition of interfering metals such as nickel (Ni), cobalt (Co), and zinc (Zn), the deposition potential was selected as −1.2 V.

When the deposition time (t_{Dep}) was increased from 60 s to 150 s, the I_P values of Cd and Pb increased linearly with determination coefficients of 0.982 and 0.997, respectively. For deposition times longer than 180 s, the I_P of Cd increased insignificantly, whereas the I_P of Pb continued to increase linearly. However, for simultaneous determination of Pb and Cd and to reduce analysis time, a deposition time of 120 s was selected.

In the pulse amplitude (ΔE) range from 10 mV to 50 mV, the I_P values of cadmium and lead increased linearly with increasing ΔE, which is in good agreement with theoretical predictions. When ΔE was increased to 60 mV or higher, the I_P of cadmium increased insignificantly, while that of lead still increased slightly. Therefore, a ΔE value of 50 mV was chosen for subsequent experiments.

3.2.3.4. Effect of interfering substances

At concentrations of 100 µg/L $Cu(NO_3)_2$ and 200 µg/L $Zn(NO_3)_2$, a strong interference with the stripping peak currents of cadmium and lead was observed. This phenomenon can be attributed to the fact that at a deposition potential of −1.2 V, both Zn(II) and Cu(II) ions are deposited onto the modified electrode surface. After deposition, cadmium readily forms intermetallic compounds such as Zn–Cu and Cu–Cd, resulting in a significant decrease in the cadmium signal. For lead, the decrease in signal may be due to these intermetallic alloys occupying active sites on the modified electrode surface. $MgCO_3$ (400 µg/L) also significantly affected the lead signal, which can be explained by the formation of stable complexes between Pb ions and CO_3^{2-} anions ($logK_2$ for $Pb(CO_3)_2^* = 9.09$), thereby hindering the accumulation of lead on the electrode surface. In contrast, salts such as $Al(NO_3)_3$ (400 µg/L), KNO_3 (400 µg/L), NaCl (400 µg/L), and Mohr's salt ($(NH_4)_2FeSO_4 \cdot 6H_2O$, 200 µg/L) showed negligible effects on the stripping peak currents of Cd and Pb.

3.2.3.5. Evaluation of the DP-ASV method

a. Linear range and limit of detection

Under optimized experimental conditions, the DP-ASV method was applied for simultaneous and individual determination of Pb and Cd using a ZnO/rGO-GCE modified electrode in 0.1 M acetate buffer (pH 5.5) with concentrations ranging from 2.5 µg/L to 200 µg/L. As shown in figure 3.32B, the stripping peak currents increased linearly with increasing

concentrations of Pb and Cd. Thus, the linear range for simultaneous determination of Pb and Cd using the ZnO/rGO-GCE electrode was 2.5–200 μg/L, corresponding to the following calibration equations:

Cd: I_P (μA) = (−1.143 ± 0.680) + (0.179 ± 0.008)C_{Cd} (μg/L); R^2 = 0.9952 (3.14)

Pb: I_P (μA) = (−0.693 ± 0.395) + (0.2664 ± 0.005)C_{Pb} (μg/L); R^2 = 0.9993 (3.15)

Based on the results in figure 3.32, the limits of detection (LOD) were 0.45 μg/L for Cd and 1.69 μg/L for Pb, respectively.

Additionally, linear regression equations were established under two conditions: (1) fixing C_{Pb} at 40 μg/L while adding Cd standards from 2.5 to 200 μg/L, and (2) fixing CCd at 40 μg/L while adding Pb standards from 2.5 to 200 μg/L. The results indicated that the incremental addition of one metal ion caused negligible changes in the I_P of the other. Specifically, the I_P of Pb at 40 μg/L was 12.49 μA with a relative standard deviation of 7.9%, and the I_P of Cd at 40 μg/L was 7.07 μA with an RSD of 12.5%, compared to $^1/_2RSD_H$ of 12.6%. The sensitivities obtained in individual determinations were close to those obtained in simultaneous determinations (0.147 vs. 0.140 μA.L/μg for Cd and 0.283 vs. 0.215 μA.L/μg for Pb).

These results clearly indicate that the electrochemical reactions of Cd and Pb on the ZnO/ErGO-GCE electrode are independent, without mutual interference, and are fully acceptable. Under individual determination conditions, the LOD values were 0.53 μg/L for Cd and 0.60 μg/L for Pb.

b. Repeatability

The repeatability of the stripping peak currents (I_P) for Cd and Pb was evaluated at three concentration levels: 10 μg/L, 40 μg/L, and 100 μg/L, under optimized conditions. At each concentration, nine replicate measurements were performed. As shown in figure 3.34, the RSD values for cadmium and lead were 1.7% and 7.3% at 10 μg/L; 3.50% and 3.80% at 40 μg/L; and 6.0% and 3.2% at 100 μg/L, respectively. Compared with the corresponding $^1/_2RSD_H$ values of 16.0%, 13.0%, and 11.3%, these results are entirely acceptable. Therefore, the repeatability of the IP values for Cd and Pb is satisfactory.

3.2.3.6. Analysis of real samples

The DP-ASV method using the ZnO/ErGO-GCE modified electrode was applied for the simultaneous determination of Cd and Pb in three water samples using the standard addition method. The recoveries ranged from 88% to 107%, which are acceptable according to AOAC

guidelines at spiked concentrations of 5 µg/L and 10 µg/L. The accuracy of the analytical procedure was further evaluated by comparison with the standard ICP-MS method. The comparison between DP-ASV and ICP-MS results was assessed using Student's t-test. As shown in Table 3.9, all experimental t values were lower than the critical Student's t value of 3.182, indicating no statistically significant difference between the two methods. Based on the reliability assessment and comparison with ICP-MS, the DP-ASV method using the ZnO/ErGO-GCE electrode demonstrates strong potential for the determination of Pb and Cd in water samples, offering low detection limits (0.454 µg/L for Cd and 1.693 µg/L for Pb), good repeatability, and high accuracy. Furthermore, the recoveries of the ZnO/ErGO-GCE comply with AOAC standards, confirming its accuracy and reliability for the analysis of complex samples. Compared with previously reported domestic and international studies, the DP-ASV method employing the ZnO/ErGO-GCE electrode not only provides a wide linear range and low detection limits, but also ensures excellent repeatability and accuracy, highlighting its broad application potential for the simultaneous detection of trace-level Pb and Cd in water samples.

3.2.3.7. Reproducibility of the modified electrode

To evaluate the reproducibility of the modified electrode, five ZnO/ErGO-GCE electrodes were prepared using the same procedure and tested by DP-ASV in 0.1 M acetate buffer solution (ABS) at pH 5.5 (figure 3.35a). Each experiment was repeated four times, excluding the first measurement. The relative standard deviation values for the five different electrodes ranged from 2.2% to 4.6% for Cd and from 0.4% to 1.8% for Pb. These RSD values are much lower than the corresponding $^1/_2RSD_H$ values at 40 µg/L Cd (13.0%) and 10 µg/L Pb (16.0%), indicating that the reproducibility of the proposed ZnO/ErGO-GCE modified electrode is acceptable. For stability testing, the same modified electrode was used to record DP-ASV curves for the same solution. Each measurement was repeated four times, excluding the first scan. After each measurement, the working electrode was stored in phosphate buffer solution at 4 °C in a refrigerator. Measurements were carried out continuously over five days, with one measurement per day. The obtained RSD values were 4.4%, 5.3%, and 5.3%, respectively, demonstrating good stability of the modified electrode.

3.3. Determination of Hg in water by DP-ASV using an AuNPs/ErGO-GCE modified electrode

3.3.1. Effect of supporting electrolyte

As shown in figure 3.36, the stripping peak potential (E_P) of Hg exhibited negligible changes in potassium and sodium sulfate and nitrate based electrolytes, namely K_2SO_4 (0.668 V), KNO_3 (0.672 V), Na_2SO_4 (0.678 V), and $NaNO_3$ (0.680 V). In contrast, in chloride based electrolytes, E_P shifted toward more negative potentials compared to sulfate and nitrate salts, specifically $E_{P,Hg}$ = 0.532 V for KCl and 0.547 V for NaCl. Moreover, the stripping peak current (I_P) of Hg in potassium chloride solution was approximately 1.3 times higher than that in K_2SO_4 and 1.8 times higher than that in KNO_3. Similarly, in sodium chloride solution, I_P was about 1.3 times higher than in Na_2SO_4 and 1.7 times higher than in $NaNO_3$. This can be explained by the fact that sulfate and nitrate salts of potassium and sodium do not form stable complexes with Hg ions, whereas chloride ions form stable complexes with Hg, thereby enhancing the accumulation of Hg on the AuNPs/ErGO-GCE modified electrode and resulting in increased I_P values. The formation of stable complexes between Hg ions and chloride ions was further confirmed by investigating the effect of chloride ion concentration (figure 3.37). When the chloride concentration increased from 0.01 M to 0.50 M, the stripping peak current increased linearly from 0.01 M to 0.20 M (figure 3.37B) according to equation (3.16). However, when the concentration increased from 0.20 M to 0.50 M, the I_P value remained nearly constant. Meanwhile, E_P of Hg shifted toward more negative potentials with increasing chloride concentration (figure 3.37C), which is fully consistent with polarographic theory regarding metal–complex formation [185]. Thus, it can be concluded that Hg ions form complexes with chloride ions, following the relationship: E_P (V) = (0.416 ± 0.015) + (0.112 ± 0.011)(−log C_Cl^-), R^2 = 0.9949 (3.17). Therefore, 0.2 M potassium chloride solution was selected as the supporting electrolyte for subsequent experiments.

3.3.2. Effect of pH

After selecting 0.2 M KCl as the supporting electrolyte, the pH was adjusted using 0.05 M HCl and monitored after each measurement. The effect of pH in the range from 3.0 to 7.0 is presented in figure 3.38. At pH values between 3.0 and 5.0, the stripping peak potential showed no statistically significant variation, with E_P = +0.537 ± 0.002 V (n = 6). This result indicates that H^+ ions do not participate directly

in the electrochemical reaction of Hg at the electrode surface. However, the stripping peak current increased significantly at lower pH values. This can be explained by protonation of the modified material at low pH, which reduces the hydrophilicity of the modified electrode and/or weakens electrostatic interactions between the analyte and electroactive sites on the electrode surface. When the pH exceeded 5.0, the I_P values remained nearly constant. This phenomenon can be attributed to the formation of mercury(II) hydroxide precipitates at higher pH values, which limits the accumulation process.

3.3.3. Effect of the number of cyclic voltammetry scans for AuNP formation

The electrochemical reduction of Au(III) to AuNPs on the ErGO-GCE surface was confirmed by elemental mapping images. In this study, the concentration of Au(III) ions was fixed at 2×10^{-4} M in 0.01 M H_2SO_4, while the number of cyclic voltammetry scans was varied. Figure 3.39 illustrates the stripping voltammograms and the variation of Hg I_P values as a function of the number of CV scans, ranging from 5 to 40 cycles. When the number of scans increased from 5 to 25 cycles, E_P of Hg gradually shifted toward more positive values. However, from 25 to 40 cycles, E_P remained nearly constant at approximately 0.504 ± 0.003 V (RSD = 0.6%, n = 4). A similar trend was observed for I_P values, which increased initially and then reached a plateau. This behavior can be attributed to the increased formation of AuNPs on the ErGO surface with increasing scan numbers, resulting in a higher density of electroactive sites that facilitate amalgam formation with Hg and enhance I_P. When the number of scans reached 40, the I_P value showed no significant increase. Therefore, 25 CV scans were selected as optimal for subsequent experiments.

3.3.4. Effect of instrumental parameters in DP-ASV

As shown in figure 3.40, the stripping peak potential of Hg remained nearly constant, whereas the stripping peak current decreased significantly when the deposition potential varied from −0.7 V to +0.1 V. At more negative potentials (−1.1 V) and under weakly acidic conditions (pH 5.0), hydrogen evolution readily occurs, which obstructs the reduction of Hg ions on the working electrode surface. Therefore, a deposition potential of −0.9 V was selected, yielding the highest I_P value for Hg. Experimental results showed that when the deposition time (t_{Dep}) was increased from 60 s to 300 s, the I_P increased linearly with $R^2 = 0.9950$. When t_{Dep} exceeded

300 s, the I_P increase became negligible, indicating that Hg^0 accumulation reached equilibrium at the electroactive sites of the modified electrode. To balance analysis time and analytical accuracy, a deposition time of 240 s was selected, giving an I_P of 8.892 ± 0.019 μA with an RSD of 0.21% (n = 3). As the pulse amplitude (ΔE) increased, the background current also increased and the stripping peak shifted toward more negative potentials. Additionally, peak broadening was observed when ΔE varied from 0.02 V to 0.10 V, adversely affecting selectivity in Hg quantification. Although IP increased linearly from 0.02 V to 0.08 V (R^2 = 0.9362; equation 3.19), at ΔE = 0.10 V the increase in I_P slowed and linearity deteriorated. Therefore, ΔE = 0.06 V was selected, yielding an I_P RSD of 0.21%.

3.3.5. Evaluation of the reliability of the DP-ASV method

The working range and linear relationship between I_P and Hg concentration for the DP-ASV method using the AuNPs/ErGO-GCE electrode were established by adding standard Hg solutions in the range of 2.0–30.0 μg/L to 0.2 M KCl solution (pH 5.0) and recording DP-ASV signals. As shown in figure 3.43B, curvature appeared at Hg concentrations above 20.0 μg/L; therefore, the working range was defined as 2.0–20.0 μg/L. Within this concentration range, the linear regression equation was:

$I_P(\mu A) = (0.052 \pm 0.132) + (0.156 \pm 0.012)C_{Hg}$ (μg/L), $R^2 = 0.9954$ (3.20)

The limit of detection (LOD) was calculated using the near-origin segment based on the 3σ criterion, yielding an LOD of 0.68 μg/L and a limit of quantification (LOQ) of 2.27 μg/L.

Repeatability: Three Hg concentrations corresponding to 25%, 50%, and 75% of the linear range (5.0, 10.0, and 15.0 μg/L) were selected. At each concentration, nine replicate measurements were performed (n = 9). As shown in table 3.11, the experimental RSD values were very low and significantly smaller than the corresponding $^1/_2RSD_H$ values. In addition, the stripping peak potential remained nearly constant at all three concentrations, with E_P = 0.445 ± 0.003 V and RSD = 0.6%. These results demonstrate statistically significant repeatability of I_P values for Hg determination using the DP-ASV method with the AuNPs/ErGO-GCE electrode. The reproducibility of the modified electrode was further evaluated using a single GCE substrate subjected to five successive modifications with AuNPs/ErGO. Experimental conditions were identical to those used in the repeatability study. Although some

differences in DP-ASV curve shapes were observed, likely due to variations in AuNP distribution during electrochemical synthesis, figure 3.46B shows that the I_P value obtained after the first modification was approximately 9.0% lower than those from the subsequent four modifications. From the second to the fifth modification, no significant differences were observed. Across all five modifications, RSD values ranged from 1.2% to 4.1% (n = 3), which are significantly lower than the Horwitz-predicted RSD values for intralaboratory precision.

Furthermore, one-way ANOVA applied to the five modifications yielded an experimental Fisher value of 1.574, which is lower than the critical value (F_{table} = 3.056), with a calculated p-value of 0.232 (> 0.05). These results confirm that no statistically significant differences exist among the five modification cycles.

3.3.6. Effect of interfering substances

All investigated metal ions negatively affected the stripping peak current of Hg when present at concentrations ten times higher than that of Hg. Among them, Na, K, Ca, and Al ions can form amalgams with metallic mercury; however, at the deposition potential of −0.9 V, they cannot be reduced to their metallic forms. In contrast, Mg, Mn, and Fe ions, although unable to form amalgams with mercury, significantly affected the I_P values. This behavior may be attributed to the ability of Mg, Mn, and Fe ions to form complexes with functional groups on reduced graphene oxide materials. Cu, Pb and Zn ions readily form amalgams with mercury during the accumulation stage, thereby strongly suppressing the Hg stripping signal at higher concentrations. In particular, metallic Cu can also form intermetallic compounds with Au, further reducing the accumulation efficiency of Hg on the AuNPs/ErGO surface. For all investigated metal ions, the stripping peak potential of mercury remained nearly unchanged, ranging from +0.442 V to +0.488 V.

3.3.7. Application to real sample analysis

As shown in table 3.12, the DP-ASV method using the AuNPs/ErGO-GCE modified electrode achieved recoveries ranging from 92% to 108%, which are acceptable according to AOAC guidelines for Hg concentrations below 10 µg/L. Furthermore, comparison between DP-ASV results and those obtained by CV-AAS using an MA-3000 analyzer yielded experimental Student's t values lower than the critical value of 4.303. These results demonstrate that the DP-ASV method employing the AuNPs/ErGO-GCE electrode exhibits good accuracy and can be

considered a viable alternative to conventional methods such as CV-AAS for the determination of Hg in water samples. The mercury concentrations in the three analyzed water samples were very low and below the quantification limit. Compared with the WHO permissible limits, no mercury contamination was detected in the analyzed water samples.

CONCLUSIONS

Based on the investigation of theoretical background combined with the obtained experimental results, the following conclusions can be drawn:

1. Synthesis and characterization of composite materials

The composite materials ZnO/ErGO and AuNPs/ErGO were successfully synthesized using a hydrothermal method combined with electrochemical techniques. The formation of the ZnO/ErGO and AuNPs/ErGO composites was confirmed by advanced physicochemical characterization methods, including XRD, FT-IR, SEM-EDS mapping, HR-TEM, BET, Raman spectroscopy, and EIS. The characterization results indicate that:

ZnO nanoparticles were successfully formed with sizes ranging from 100 to 300 nm. The ZnO/ErGO composite exhibits high crystallinity, a stable porous structure, uniform distribution of ZnO nanoparticles on the ErGO matrix, a large specific surface area, and excellent electrical conductivity, highlighting its strong potential for electrochemical sensing applications.

The AuNPs/ErGO composite shows a stable structure with significantly improved physicochemical properties compared to pristine ErGO. Gold nanoparticles with an average size of approximately 10 nm were uniformly distributed on the ErGO surface, resulting in a highly promising material for electrochemical sensor applications.

2. Electrochemical performance of ZnO/ErGO-modified electrodes for Pb and Cd detection electrochemical investigations demonstrated the superior performance of the ZnO/ErGO composite, which significantly enhanced electrical conductivity, yielding a low charge-transfer resistance (Rct = 924 Ω) and an enlarged electrochemically active surface area (A = 0.13 cm^2). These properties contributed to a substantial increase in the stripping peak currents of Pb and Cd in DP-ASV measurements. The ASV method employing the ZnO/ErGO-GCE modified electrode was successfully applied for the simultaneous determination of Pb and Cd in water samples, exhibiting high sensitivity and low limits of detection of 0.45 μg/L for Cd and 1.69 μg/L for Pb, respectively. The ZnO/ErGO-

GCE electrode was compared with ErGO-GCE and BiF/ErGO-GCE electrodes. The comparative evaluation of electrochemical characteristics, limits of detection, and linear ranges revealed that the ZnO/ErGO-GCE electrode provided a wider linear range and better analytical performance, demonstrating superior applicability for the simultaneous determination of Pb and Cd in water samples.

3. Electrochemical performance of AuNPs/ErGO-modified electrodes for Hg detection. The AuNPs/ErGO nanocomposite significantly enhanced the electrical conductivity of the electrode, as evidenced by a low charge-transfer resistance (R_{ct} = 130.8 Ω) and a large electrochemically active surface area (A = 0.075 cm^2), resulting in an increased stripping peak current for Hg. The DP-ASV method using the AuNPs/ErGO-GCE modified electrode was successfully applied for the determination of Hg in water samples, exhibiting high sensitivity and a low LOD 0.68 μg/L.

LIST OF PUBLICATIONS RELATED TO THE THESIS

1. Nguyen Dinh Luyen, Ha Thuy Trang, Pham Yen Khang, Nguyen Mau Thanh, Ho Xuan Anh Vu, Nguyen Hai Phong, Dinh Quang Khieu, *Simultaneous determination of Pb and Cd by electrochemical method using ZnO/ErGO-modifed electrode*, Journal of Applied Electrochemistry. (Q2, 1572-8838, ISI)

2. Ha Thuy Trang, Ho Xuan Anh Vu, Pham Khac Lieu, Tran Ngoc Tuyen, Huynh Van Chung, Ho Van Thanh, Hoang Ho Thuy Duong, Nguyen Hai Phong, Nguyen Dinh Luyen and Dinh Quang Khieu, *Electrochemical determination of mercury in surface water samples using Aunanoparticles /electrochemically reduced graphene oxide modifiedelectrode*, Materials Research Express, Vol 12 (2025) 015005 (Q2, ISSN: 2053-1591).

3. Nguyễn Đình Luyện, Hà Thùy Trang, Hồ Xuân Anh Vũ, Nguyễn Hải Phong, *Nghiên cứu xác định đồng thời chì và cadmium trong môi trường nước bằng phương pháp von-ampe hòa tan sử dụng điện cực biến tính BiF/ErGO-GCE*, Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên, Tập 133, Số 1A, 23 – 30, 2023, ISSN: 1859-1388.

4. Hà Thùy Trang, Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Hải Phong, Hồ Xuân Anh Vũ, Hoàng Hồ Thùy Dương, *Nghiên cứu xác định đồng thời Cadmiumum và Lead bằng phương pháp von – ampe hòa tan anode sóng vuông dùng ErGO/GCE*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. 29 (2025) 145 – 156.