

TỔNG HỢP VẬT LIỆU TiO_2/rGO VÀ ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH ĐỒNG THỜI CADIMI VÀ CHÌ BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON – AMPE HOÀ TAN

Vũ Ngọc Hoàng^{1,4}, Vũ Thiên¹, Huỳnh Ngọc Thiết², Nguyễn Mậu Thành^{3*}

¹ Trường THPT Tân Hiệp, QL 80, Tân Hiệp, Kiên Giang, Việt Nam

² Sở Giáo dục và Đào tạo Gia Lai, 56 Trần Hưng Đạo, Pleiku, Gia Lai, Việt Nam

³ Trường Đại học Quảng Bình, 312 Lý Thường Kiệt, Đồng Hới, Quảng Bình, Việt Nam

⁴ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Mậu Thành <thanhhk18@gmail.com>

(Ngày nhận bài: 09-08-2022; Ngày chấp nhận đăng: 23-08-2022)

Tóm tắt. Trong bài báo này, graphen oxit (GO) được tổng hợp từ bột graphit bằng phương pháp Hummer; GO được khử bằng axit ascorbic thành graphen oxit dạng khử (rGO). Titan dioxit (TiO_2) cấu trúc nano có tính ổn định vật lý và hóa học cao với nhiều ứng dụng, đặc biệt là trong lĩnh vực môi trường. Vật liệu TiO_2/rGO được đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X (XRD) và hiển vi điện tử quét (SEM) để chứng minh các đặc điểm hình thái của bề mặt chất hấp phụ. Quá trình hấp phụ – giải hấp phụ nito được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng và độ xốp. Vật liệu vừa tổng hợp được ứng dụng để biến tính điện cực nền than thủy tinh nhằm xác định đồng thời hàm lượng cadimi và chì bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV). Độ nhạy của phương pháp đối với Cd^{II} và Pb^{II} là $0,329 \pm 0,005$ và $0,346 \pm 0,004 \mu\text{A/ppb}$. Giới hạn phát hiện đối với Cd^{II} và Pb^{II} là 3,17 và 2,42 ppb. Giữa I_p và nồng độ kim loại có tương quan tuyến tính tốt trong khoảng 6–80 ppb với $R^2 \geq 0,998$.

Từ khóa: graphen oxit dạng khử, titan dioxit, cadimi, chì, von-ampe hòa tan

TiO_2/rGO : Synthesis and application to cadmium and lead simultaneous determination by stripping voltammetry

Vu Ngoc Hoang^{1,4}, Vu Thien¹, Huynh Ngoc Thiet², Nguyen Mau Thanh^{3*}

¹ Tan Hiep High School, QL 80, Tan Hiep, Kien Giang, Vietnam

² Department of Education and Training Gia Lai, 56 Tran Hung Dao St., Pleiku, Gia Lai, Vietnam

³ Quang Binh University, 312 Ly Thuong Kiet St., Dong Hoi, Quang Binh, Vietnam

⁴ University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Mau Thanh <thanhhk18@gmail.com>

(Received: 09 August 202; Accepted: 23 August 2022)

Abstract. In this paper, graphite powder was used to produce graphene oxide (GO), which was then reduced by ascorbic acid to gain reduced graphene oxide (rGO) with the Hummer method. Nano titanium dioxide (TiO_2) is physically and chemically stable and used in numerous environmental applications. Reduced graphene oxide was modified with TiO_2 . The obtained TiO_2/rGO was characterized by using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and nitrogen

adsorption/desorption isotherms. The synthesized material was applied to modify a glassy carbon electrode for the simultaneous determination of cadmium and lead with differential pulse anodic stripping voltammetry (DP-ASV). The method yielded a high sensitivity (0.329 ± 0.005 and 0.346 ± 0.004 $\mu\text{A/ppb}$ for Cd^{II} and Pb^{II}), low detection limit (3.17 ppb and 2.42 ppb for Cd^{II} and Pb^{II}) and a good linear correlation between I_p and the metal concentration in the range of 6–80 ppb for both metals ($R^2 \geq 0.998$).

Keywords: reduced graphene oxide, titanium dioxide, cadmium, lead, stripping voltammetry

1 Đặt vấn đề

Ảnh hưởng độc hại của các ion kim loại nặng có mặt trong các mẫu môi trường như trầm tích, thực phẩm và nước uống đang tăng lên gần đây là một trong những chủ đề được thảo luận tại các hội nghị khoa học trên toàn thế giới [1]. Sự ô nhiễm môi trường do các chất thải chứa các kim loại độc, trong đó có cadimi (Cd^{II}) và chì (Pb^{II}), ảnh hưởng tiêu cực đến đời sống của nhiều loài sinh vật thủy sinh. Tiếp theo đó là những ảnh hưởng gián tiếp đến các sinh vật ở những môi trường khác thông qua sự tích lũy độc chất trong chuỗi thức ăn. Sinh vật, khi tích lũy một lượng lớn các kim loại độc, dần thoái hoá hoặc biến dị, ảnh hưởng đến sự tồn tại của giống loài. Con người có vị trí cuối cùng trong chuỗi thức ăn sẽ không thể tránh khỏi những nguy cơ về sức khỏe từ sự ô nhiễm ion kim loại nặng [2]. Ngày nay, sự phát triển mạnh mẽ của các ngành khoa học và công nghệ, như khoa học máy tính và khoa học vật liệu, đòi hỏi ngành hóa học phân tích phải phát triển và hoàn thiện các phương pháp phân tích có độ nhạy và độ chọn lọc cao để xác định chính xác lượng vết và siêu vết kim loại nặng trong các đối tượng của môi trường. Các phương pháp phân tích điện hoá hiện đại, mà điển hình là các phương pháp von-ampe hoà tan có các ưu điểm như độ nhạy, độ chính xác, tính chọn lọc cao và giới hạn phát hiện thấp, đặc biệt là chi phí thiết bị thấp [3, 4].

Titan dioxit (TiO_2) là chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm trực tiếp rộng, và sự tái kết hợp cặp điện tử – lỗ trống quang sinh xảy ra thích hợp. Mặt khác, vùng hóa trị của TiO_2 gồm các orbital 2p của O xen phủ với các orbital 3d của Ti, trong khi vùng dẫn chỉ gồm các orbital 3d của Ti nên thể hiện

khả năng xúc tác quang rất tốt. Tinh thể TiO_2 kích thước nano có nhiều ứng dụng tiềm năng hơn ở dạng khối bởi vì nó có tỉ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích cao, số lượng các chất mang không định xứ trên bề mặt tăng mạnh, sự di chuyển và thời gian tồn tại của các điện tích được nâng cao. Do đó, chúng được sử dụng trong môi trường, y sinh học, và tế bào năng lượng mặt trời [5]. Bên cạnh đó, graphen oxit (GO) là sản phẩm oxy hóa graphit (G) bằng các tác nhân oxy hóa mạnh. Quá trình này gắn các nhóm chức chứa oxy lên bề mặt các tấm graphen nằm trong cấu trúc graphit, như hydroxyl, cacboxyl, epoxy và xeton cùng các nguyên tử cacbon. Graphen và các dẫn xuất của nó đã thu hút được sự chú ý do hình thái độc đáo của chúng và đặc tính điện, cơ, quang học, nhiệt và kháng khuẩn. Những vật liệu hấp dẫn này đã được đề xuất sử dụng trong lĩnh vực bán dẫn, cảm biến, lưu trữ năng lượng và y tế [6, 7]. GO có thể được chuyển đổi thành graphen oxit dạng khử (rGO) thông qua việc loại bỏ các nhóm chứa oxy bằng các chất khử như NaBH_4 và axit ascorbic. rGO có các đặc tính khác nhau, mở ra những cơ hội ứng dụng mới trong nhiều lĩnh vực. Đặc biệt, graphen oxit dạng khử đang nhận được chú ý do khả năng ứng dụng phân tích riêng lẻ hoặc đồng thời một số hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ bằng phương pháp phân tích điện hóa [8].

Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất, giới hạn phạm vi áp dụng trong lĩnh vực quang xúc tác của TiO_2 , là vật liệu này chỉ hoạt động trong vùng bức xạ tử ngoại và hiệu quả xúc tác không cao do sự tái kết hợp nhanh giữa các điện tử và lỗ trống quang sinh, ứng với các photon có năng lượng lớn hơn 3,2 eV mới được hấp thụ và tạo ra hiệu quả quang hoá

[9, 10]. Do đó, việc kết hợp các tính chất nổi trội của cả TiO_2 và rGO có thể tạo ra vật liệu đa năng, ứng dụng trong phân tích điện hóa cũng như các lĩnh vực khác [10]. Bài báo này trình bày quá trình tổng hợp rGO và TiO_2/rGO . Từ đó, sử dụng vật liệu TiO_2/rGO để biến tính điện cực than thủy tinh (GCE) nhằm xác định đồng thời cadimi và chì trong dung dịch bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV).

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng là hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck (CHLB Đức), gồm: bột graphit oxit, TiO_2 , axit ascorbic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), CH_3COOH , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , H_2O_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, KMnO_4 , CH_3COONa , NaOH , NaCl , Na_2SO_4 , Pb^{II} và Cd^{II} . Nước cất hai lần (cất trên thiết bị cất nước Fistream Cyclon, Anh) được sử dụng để pha chế hóa chất và tráng, rửa các dụng cụ thủy tinh.

2.2 Thiết bị và dụng cụ

Hình thái sản phẩm được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy SEM-JEOL-JSM 5410 LV. Cấu trúc tinh thể được đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X (XRD) đo trên thiết bị JED-2300 JEOL. Các tính chất kết cấu được thực hiện bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp phụ nitơ trên máy Micromeritics Tristar 3000. Các mẫu trước đó đã được khử khí ở 120°C trong 12 h. Máy phân tích điện hóa sử dụng là CPA-HH5 Computerized Polarography Analyzer, Việt Nam, gồm ba điện cực: điện cực đĩa rắn than thủy tinh (GC) đường kính $2,8 \pm 0,1$ mm tự chế tạo, điện cực so sánh $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3 M và điện cực phụ trợ dây Pt. Phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân được sử dụng để nghiên cứu định lượng cadimi và chì trong dung dịch.

2.3 Tổng hợp vật liệu TiO_2 hòa tan trong nước

Phức peroxo-hydroxo titan tan trong nước được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt – siêu âm: Phân tán 0,25 g bột TiO_2 thương mại vào 12,5 mL dung dịch NaOH 20 M. Để bột TiO_2 dễ phân tán, khuấy và siêu âm trong khoảng 15 min. Sau đó, chuyển toàn bộ dung dịch vào bình Teflon rồi ủ nhiệt trong tủ sấy ở 130°C trong 10 h, sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng và đem ly tâm. Hỗn hợp rắn được tách ra và rửa bằng nước cất và dung dịch HCl 0,1 M đến môi trường trung tính, sản phẩm sau đó được sấy khô ở 80°C trong 2 h. Lúc này, thu được sản phẩm có màu trắng và đem hòa tan bằng dung dịch H_2O_2 30% ở 90°C , khuấy từ trong 1 h. Dung dịch thu được có màu vàng (có thể ổn định dung dịch ở nhiệt độ dưới 10°C) và đó là phức peroxo-hydroxo titan tan trong nước [11, 12].

2.4 Tổng hợp vật liệu rGO và TiO_2/rGO

Graphen oxit được tổng hợp từ bột graphit bằng phương pháp Hummer [13]: thêm 3 g graphit vào hỗn hợp 120 mL H_2SO_4 đậm đặc và 14 mL dung dịch H_3PO_4 đậm đặc; tiếp theo thêm từ từ 6 g KMnO_4 vào huyền phù thu được, khuấy đều trong 72 h. Thêm 6 mL H_2O_2 lạnh (30%) vào dung dịch huyền phù ở trên và khuấy trong 10 min. Ly tâm để tách chất rắn thu được và rửa bằng dung dịch HCl 1 M. Rửa chất rắn thu được sau ly tâm bằng nước cất để loại bỏ HCl . Tiến hành sấy khô ở 65°C trong 12 h thu được graphen oxit màu vàng nâu và đem nghiền mịn. Bóc tách graphen oxit (0,1 g) bằng quá trình siêu âm trong 100 mL nước cất trong 1 h, thu được dung dịch huyền phù graphen oxit. Thêm từ từ axit ascorbic (0,15 g) vào huyền phù graphen oxit và khuấy trộn hỗn hợp trong 8 h ở 50°C để khử GO. Tách graphen oxit dạng khử (rGO) bằng ly tâm và tiến hành rửa nhiều lần bằng etanol, sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong tủ sấy trong 5 h.

Vật liệu TiO_2/rGO được tổng hợp *in situ*: Phân tán dung dịch phức peroxo-hydroxo titan và

rGO theo các tỷ lệ được thiết lập và siêu âm trong 1 h, sau đó khuấy gia nhiệt và nung ở 500 °C trong 4 h và thu được sản phẩm.

2.5 Chuẩn bị các điện cực

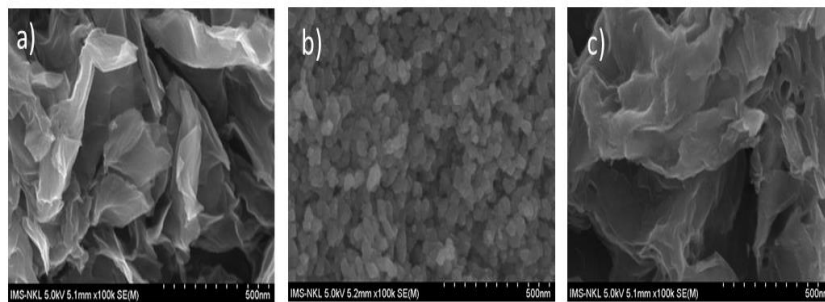
Điện cực than thủy tinh (GCE) (đường kính 2,8 mm) được mài nhẵn bóng bằng cách sử dụng bột nhôm oxit 0,05 μm và rửa kỹ bằng nước cất. GCE được làm sạch bằng rung siêu âm 5 min trong etanol. Phân tán TiO_2/rGO vào dung môi khảo sát (với nồng độ 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), được đặt trong bể siêu âm, trong 1 h và thu được dung dịch X. Pha dung dịch Y gồm Nafion 5% trong etanol 96% với tỉ lệ Nafion/etanol là 1:4. Trộn dung dịch X và Y theo tỉ lệ 1:1 và thu được dung dịch Z. Nhỏ 2,5 μL dung dịch Z lên bề mặt GCE sao cho dung dịch phủ kín

đều bề mặt điện cực. Sau đó sấy khô điện cực ở nhiệt độ phòng để thu được điện cực biến tính $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{GCE}$.

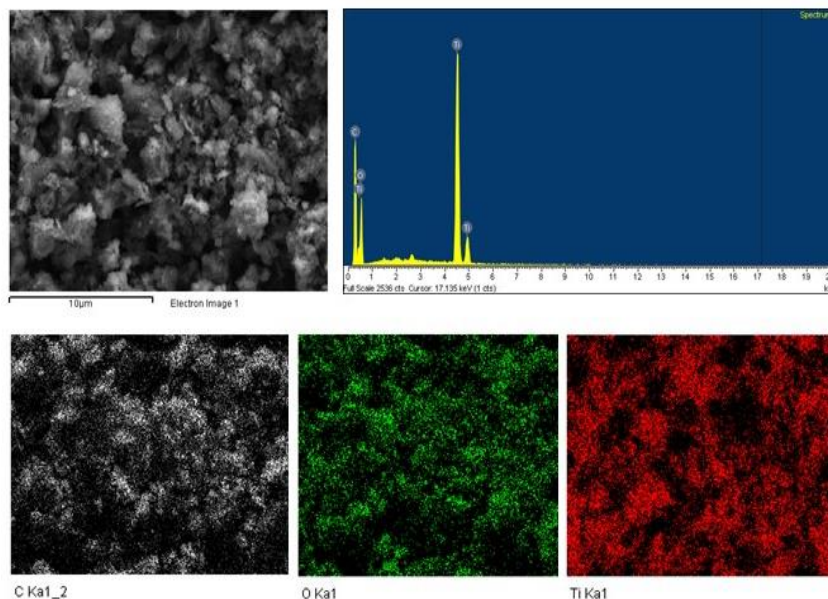
3 Kết quả thảo luận

3.1 Tổng hợp vật liệu TiO_2/rGO

Hình 1 trình bày ảnh SEM của r-GO, TiO_2 và TiO_2/rGO . Kết quả cho thấy rGO cấu trúc từ các tấm graphit được bóc tách ra, trong khi đó TiO_2 được cấu tạo từ các hạt nano chừng 10–50 nm. Sự phân tán TiO_2 lên chất nền rGO làm cho bề mặt của composite trở nên sần sùi hơn. Có thể thấy sự phân bố của nguyên tố Ti lên chất mang trên Hình 2. Các nguyên tố Ti phân tán đều lên các nguyên tố C và O, chứng tỏ TiO_2 phân tán đều trong chất mang rGO.



Hình 1. Ảnh SEM của a) r-GO, b) TiO_2 và c) TiO_2/rGO

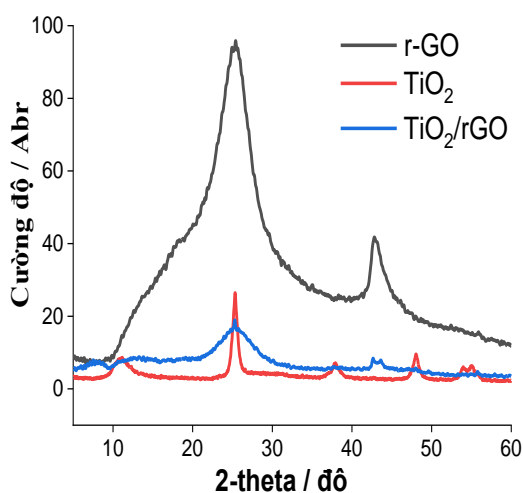


Hình 2. Ảnh SEM phân bố nguyên tố của TiO_2/rGO

Cấu trúc pha của các vật liệu được nghiên cứu bằng giản đồ XRD (Hình 3). Một peak nhiễu xạ tù tại 26° tương ứng với cấu trúc kém trật tự do các lớp graphit chồng chéo lên nhau. Kết quả này cho thấy sự khử thành công đã tạo ra rGO. Giản đồ XRD của TiO_2 ở Hình 3 có các peak đặc trưng cho dạng thù hình của pha anatase theo JCPDS Card no. 21-1272

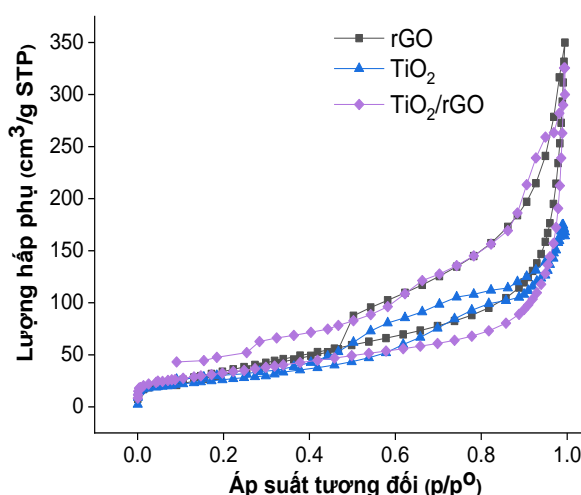
Sự tạo thành composite TiO_2/rGO được khẳng định với sự xuất hiện các peak đặc trưng của pha anatase và rGO nhưng với cường độ thấp do sự chồng lấn của các nhiễu xạ.

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp phụ nitơ được trình bày trên Hình 4. Đường đẳng



Hình 3. Giản đồ XRD của r-GO, TiO_2 và TiO_2/rGO

nhật hấp phụ – giải hấp phụ nitơ của r-GO và TiO_2 tương ứng với kiểu IV loại H1 với đường trễ tại áp suất tương đối $p/p^0 = 0,45$, tương ứng cho cấu trúc có hỗn hợp mao quản trung bình và vi mao quản trung bình. Sự tạo thành composite của rGO với TiO_2 làm cho diện tích bề mặt giảm do các hạt TiO_2 che lấp các mao quản, nhưng có sự gia tăng diện tích mao quản trung bình khi đưa TiO_2 vào (Bảng 1). Diện tích bề mặt của TiO_2/rGO chừng $120 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, tương đối cao so với các nghiên cứu trước đây [14]. Điều này chứng tỏ vật liệu TiO_2/rGO tổng hợp được có khả năng hấp phụ rất tốt những phân tử nhỏ cũng như những phân tử cồng kềnh như phẩm nhuộm hay ngay cả kim loại nặng [11].



Hình 4. Các đường cong hấp phụ – giải hấp phụ nitơ

Bảng 1. Tính chất xốp của vật liệu điều chế được

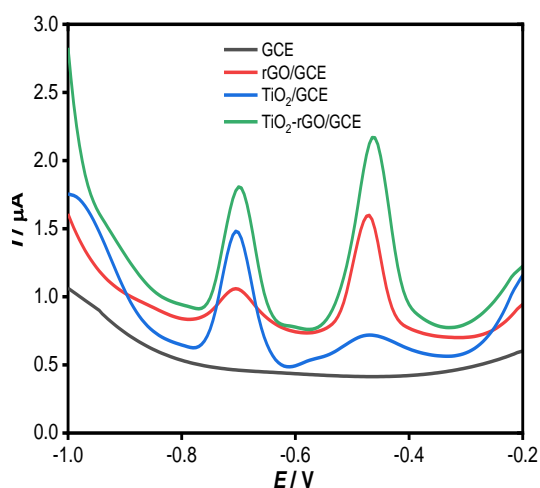
Mẫu	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$S_{\text{micropore}}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	S_{mesopore} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
rGO	130,1	51,3	79,3
TiO_2	85,9	30,3	55,6
TiO_2/rGO	120,0	31,9	88,1

3.2 Khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu TiO_2/rGO

Ảnh hưởng các loại điện cực

Để khẳng định hoạt tính điện hóa của vật liệu TiO_2/rGO trên điện cực GCE biến tính đối với ion Cd^{II} và Pb^{II} , chúng tôi tiến hành thí nghiệm trên các điện cực GCE, rGO/GCE, TiO_2/GCE , và $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{GCE}$ theo phương pháp DP-ASV. Thế đỉnh hòa tan (E_p) dao động từ $-0,8$ đến $-0,4$ V (Hình 5). Cường độ đỉnh peak của các điện cực là khác nhau; điều này chứng tỏ rằng E_p của Cd^{II} và Pb^{II} phụ

thuộc vào loại điện cực hay đặc tính điện hóa của ion Cd^{II} và Pb^{II} phụ thuộc vào bản chất của điện cực. Trên điện cực GCE không xuất hiện tín hiệu điện hóa. Việc biến tính bằng TiO_2 cho tín hiệu điện hóa, nhưng tín hiệu oxy hóa của Cd^{II} cao hơn của Pb^{II} . Ngược lại, điện cực biến tính bằng rGO lại cho tín hiệu điện hóa của Pb^{II} cao hơn của Cd^{II} . Tuy nhiên, sự kết hợp TiO_2 và rGO tạo thành vật liệu biến tính điện cực thích hợp, cho tín hiệu điện hóa cao đối với cả hai ion Cd^{II} và Pb^{II} . Màng TiO_2/rGO của điện cực GCE đã cải thiện đáng kể độ nhạy của phương pháp và do đó hoàn toàn có thể xác định đồng thời hàm lượng Cd^{II} và Pb^{II} trong dung dịch.



Hình 5. Đường DP-ASV của Cd^{II} và Pb^{II} đối với các loại điện cực khác nhau

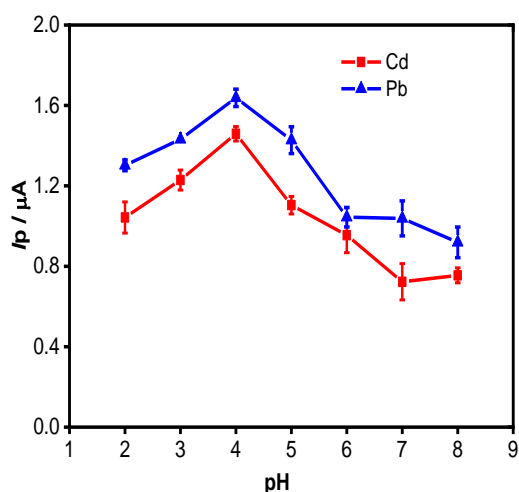
Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): Nồng độ $[Cd^{II}] = [Pb^{II}] = 6$ ppb; $[Axetat] = 0,1$ M (pH 4) thời gian làm giàu: 30 s; thế làm giàu: -1 V; khoảng thế: $-1,0$ đến $-0,2$ V.

Ảnh hưởng của pH

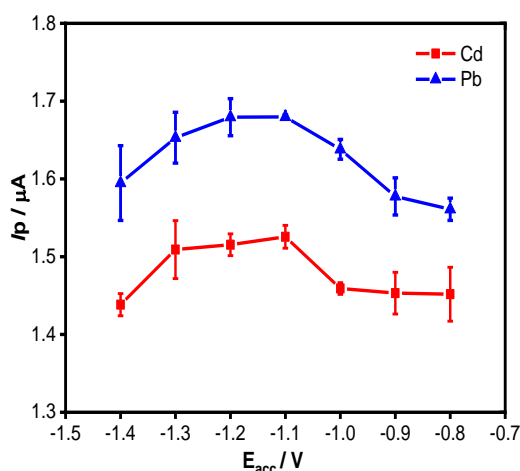
pH của dung dịch phân tích cũng ảnh hưởng đáng kể đến cường độ dòng hòa tan do nó ảnh hưởng đến trạng thái phức hydroxyl của kim loại cũng như trạng thái tích điện bề mặt của điện cực. Do đó, chúng tôi điều chỉnh pH của dung dịch nghiên cứu bằng dung dịch NaOH 1 M. Kết quả cho thấy khi tăng pH từ 2 đến 4 thì I_p của Cd và Pb tăng. Ở $pH > 4$, thì I_p của Cd và Pb giảm mạnh (Hình 6). Do đó, khoảng pH thích hợp là 3–4.

Ảnh hưởng của thế làm giàu

Thế làm giàu (E_{acc}) cần được chọn sao cho đảm bảo chỉ làm giàu các chất cần phân tích trên bề mặt điện cực nhằm hạn chế tối đa sự làm giàu hoặc các phản ứng phụ khác trên điện cực, gây ảnh hưởng tới độ nhạy và độ chính xác của phép phân tích. Do đó, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của thế làm giàu đến quá trình phân tích từ $-1,4$ đến $-0,8$ V. Hình 7 cho thấy giá trị I_p cao và độ lặp lại của I_p tốt đối với cả Cd và Pb, nên giá trị $E_{acc} = -1,1$ V được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến I_p của Cd và Pb



Hình 7. Cường độ dòng đỉnh của Cd và Pb với thế làm giàu khác nhau

Thời gian làm giàu

Thời gian làm giàu (t_{acc}) có ảnh hưởng rất lớn đến tín hiệu hòa tan của chất phân tích. Khi tăng thời gian làm giàu thì tín hiệu hòa tan (I_p) tăng. Ở thời gian làm giàu dài, bề mặt điện cực có xu thế bão hòa chất phân tích và, do đó, I_p tăng không đáng kể. Chính vì thế, việc khảo sát thời gian làm giàu nhằm chọn ra thời gian thích hợp mà tại đó đáp ứng được yêu cầu là I_p cao nhưng không tốn thời gian phân tích là cần thiết. Để tiến hành khảo sát thời gian làm giàu, chúng tôi tiến hành ghi đường von-ampe hòa tan của Cd^{II} và Pd^{II} sau 10, 20, 40, 60, 80 và 100 s. Hình 8 cho thấy khi t_{acc} tăng từ 10 lên 60 s thì I_p của Cd^{II} và Pd^{II} đều tăng, còn khi $t_{acc} > 60$ s thì I_p của Cd^{II} và Pd^{II} đều giảm. Do đó giá trị $t_{acc} = 60$ s được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

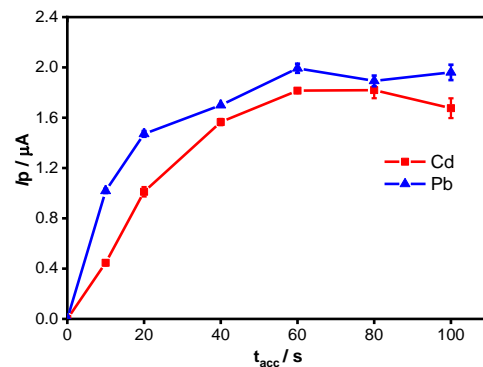
3.3 Độ nhạy, giới hạn phát hiện và khoảng tuyến tính của phương pháp

Để có thể áp dụng điện cực biến tính vào phân tích Cd^{II} và Pb^{II} , trước tiên cần tiến hành đánh giá độ tin cậy của phương pháp. Các đại lượng dùng để đánh giá bao gồm: độ lặp lại, khoảng tuyến tính, độ nhạy, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ). Tiến hành thí nghiệm: dung dịch nghiên cứu có thể tích là 10 mL, bao gồm đệm [Axetat] = 0,1 M (pH 4), chất phân tích Cd^{II} và Pb^{II} ($[Me^{II}]$) và nước cất. Khảo sát trong khoảng nồng độ 6–80 ppb; thêm chuẩn tám lần với nồng độ tăng dần. Kết quả được trình bày trên Hình 9.

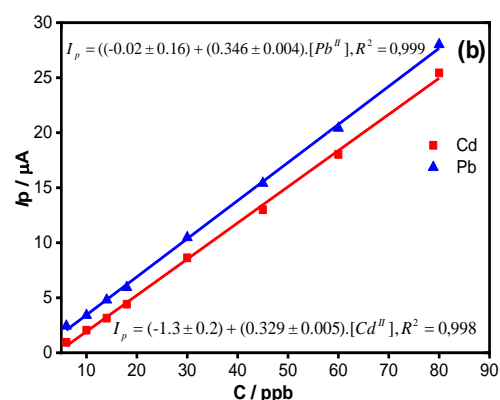
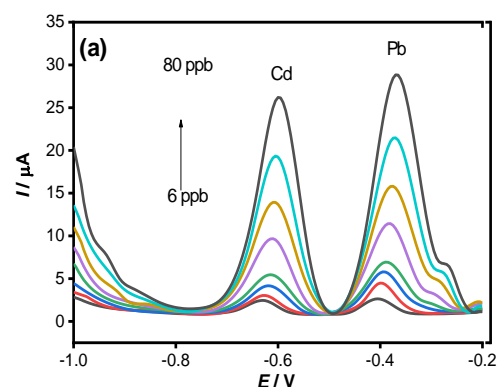
– *Độ nhạy*: Độ nhạy được đánh giá qua độ dốc (b) của đường hồi quy tuyến tính giữa I_p và $[Me^{II}]$ trong khoảng $[Me^{II}] = 6\text{--}80$ ppb. Ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp (Hình 3b), phương pháp DP-ASV đạt được độ nhạy đối với Cd^{II} và Pb^{II} là $0,329 \pm 0,005$ và $0,346 \pm 0,004$ $\mu A/ppb$.

– *Khoảng tuyến tính*: Trong khoảng nồng độ $[Me^{II}] = 6\text{--}80$ ppb, giữa I_p và $[Me^{II}]$ có tương quan tuyến tính tốt với $R^2 \geq 0,998$ (Hình 9). Kết quả xác

định LOD theo quy tắc 3σ và áp dụng phương pháp hồi quy tuyến tính cho thấy ở các ĐKTN thích hợp, phương pháp DP-ASV đạt được LOD thấp so với một nghiên cứu trước đây [15] đối với Cd^{II} và Pb^{II} (3,17 ppb và 2,42 ppb).



Hình 8. Cường độ dòng đỉnh Cd và Pb ở các thời gian làm giàu khác nhau



Hình 9. a) Các đường von-ampe hòa tan của Cd và Pb ứng với $[Me^{II}]$ tăng dần (6, 10, 14, 18, 30, 45, 60 và 80 ppb); (b) đường hồi quy tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc giữa I_p và $[Me^{II}]$

4 Kết luận

Graphen oxit dạng khử đã được tổng hợp từ bột graphit bằng phương pháp Hummer. Vật liệu TiO₂/rGO từ nguồn TiO₂ hòa tan trong nước đã được tổng hợp và nghiên cứu bằng các phương pháp hoá lý hiện đại. TiO₂/rGO thu được có diện tích bề mặt riêng lớn và độ ổn định cao, điện cực TiO₂/rGO có độ nhạy (hay LOD) thấp. Ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp, phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực TiO₂/rGO có thể áp dụng để phân tích đồng thời lượng vết Cd^{II} và Pb^{II} trong các mẫu thực tế.

Tài liệu tham khảo

- Dixit R, Malaviya D, Pandiyan K, Singh UB, Sahu A, Shukla R, et al. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes. *Sustainability*. 2015;7(2):2189-2212.
- Cunningham PA. The use of bivalve molluscs in heavy metal pollution research. *Marine pollution: functional responses*. 1979:183-221.
- Akyıldırım O. A sensitive voltammetric sensor based on silver nanoparticles/carbon nitride nanotubes@ graphene quantum dots/a novel organic liquid: determination of triclosan in wastewater. *Bulletin of Materials Science*. 2020;43(1):1-8.
- Thanh NM, Van Hop N, Luyen ND, Phong NH, Tam Toan TT. Simultaneous Determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II), and Cu(II) Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at a Bismuth Film-Modified Electrode. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019;2019:1826148.
- Evtushenko YM, Romashkin S, Davydov V. Synthesis and properties of TiO₂-based nanomaterials. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2011;45(5):731-748.
- Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*. 2010;48(8):2127-2150.
- Feng J, Ye Y, Xiao M, Wu G, Ke Y. Synthetic routes of the reduced graphene oxide. *Chemical Papers*. 2020;74(11):3767-3783.
- Rocha DP, Dornellas RM, Cardoso RM, Narciso LC, Silva MN, Nossol E, et al. Chemically versus electrochemically reduced graphene oxide: improved amperometric and voltammetric sensors of phenolic compounds on higher roughness surfaces. *Sensors Actuators B: Chemical*. 2018; 254:701-718.
- Gupta SM, Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese science bulletin*. 2011;56(16):1639-1657.
- Al-Qahtani KM, Ali MH, Al-Afify AG. Synthesis and use of TiO₂@rGO nanocomposites in photocatalytic removal of chromium and lead ions from wastewater. *Journal of Elementology*. 2020;25(1): 315-322.
- Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C, Everett D, Haynes J, Pernicone N, et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure applied chemistry*. 1994;66(8):1739-1758.
- Štengl V, Králová D. Photoactivity of brookite-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of hydrothermally prepared brookite. *Materials Chemistry Physics*. 2011;129(3):794-801.
- Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*. 1958;80(6):1339.
- Wang P, Wang J, Wang X, Yu H, Yu J, Lei M, et al. One-step synthesis of easy-recycling TiO₂-rGO nanocomposite photocatalysts with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;132:452-469.
- Ma Y, Wang Y, Xie D, Gu Y, Zhu X, Zhang H, et al. Hierarchical MgFe-layered double hydroxide microsphere/graphene composite for simultaneous electrochemical determination of trace Pb (II) and Cd (II). *Chemical Engineering Journal*. 2018;347:953-962.