Email: tcdhsg@sgu.edu.vn; Website: http://sj.sgu.edu.vn/

# NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH THỦY NGÂN BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN ANOT VỚI ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH MÀNG HÕN HỢP VÀNG – ĐỒNG *IN-SITU*

Application of gold-copper film as in-situ electrode in determination of mercury by anodic stripping Voltammetry

ThS. Nguyễn Thị Nhi Phương<sup>(1)</sup>, PGS.TS. Nguyễn Văn Hợp<sup>(2)</sup>, PGS.TS. Hoàng Thái Long<sup>(3)</sup> <sup>(1)</sup>Trường Đại học Phạm Văn Đồng, Quảng Ngãi <sup>(2),(3)</sup>Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

#### TÓM TẮT

Xác định thủy ngân bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot sử dụng điện cực than nhão màng hỗn hợp vàng - đồng *in-situ* trong môi trường axit HClO<sub>4</sub>  $5.10^{-3}$  M bằng 2 kỹ thuật phổ biến: kỹ thuật xung vi phân và kỹ thuật sóng vuông. Các yếu tố ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan thủy ngân đã được khảo sát như: biên độ xung ( $\Delta$ EA), tốc độ quét thế (v), tần số,... Giá trị các điều kiện kỹ thuật của kỹ thuật xung vi phân  $\Delta$ EA = 100 mV, v = 10 mV/s và  $\Delta$ EA = 50 mV, frequency = 75 Hz cho kỹ thuật sóng vuông là phù hợp. Cùng với các điều kiện nghiên cứu khác kỹ thuật sóng vuông có độ lặp lại tốt, tuy nhiên kỹ thuật xung vi phân có độ nhạy cao hơn (LOD =  $0.04 \mu g/L < 0.08 \mu g/L$ ).

Từ khóa: điện cực biến tính, thủy ngân, sóng vuông, xung vi phân, Von-ampe hòa tan

#### ABTRACT

The gold-copper mixed film electrode prepared *in-situ* on graphite solid disk substrate is used for the anodic stripping voltammetric (ASV) determination of mercury (Hg) in acid HClO<sub>4</sub> 5.10<sup>-3</sup> M with two popular techniques: differential pulse and square wave. The factors influencing mercury stripping peak current (Ip) of Hg such as pulse amplitude ( $\Delta$ EA), potential sweep rate (v), frequency... were investigated. The results showed that  $\Delta$ EA = 100 mV, v = 10 mV/s (differential pulse technique); and  $\Delta$ EA = 50 mV, frequency = 75 Hz (square wave technique) were the optimal parameters and other suitable test conditions with good repeatability. However, the methods indicated that the sensitivity in case of using differential pulse was higher than the one of square wave (LOD = 0.04 µg/L < 0.08 µg/L).

Keywords: electrode, mercury, square wave, differential Pulse, stripping Voltammetric

#### 1. Mở đầu

Trong tự nhiên, thủy ngân tồn tại ở dạng nguyên tố, vô cơ và hữu cơ. Mỗi dạng tồn tại của thủy ngân (Hg) có sự lưu thông, tích lũy và mức độ độc hại khác nhau đối với cơ thể con người và các loài động vật. Sinh vật sống bị nhiễm Hg qua 2 con đường: hô hấp và tiêu hóa, nồng độ Hg trong cơ thể tăng dần thông qua quá trình tích lũy sinh học và gây độc. Thủy ngân có

Email: ntnphuong@pdu.edu.vn

thể gây nhiều bệnh nguy hiểm như tổn thương não, hệ thần kinh, thận, tim và hệ nội tiết, đặc biệt đe dọa đến sự phát triển của bào thai và trẻ nhỏ [1], [2]. Theo tiêu chuẩn của cơ quan Bảo vệ môi trường Mỹ (US - EPA) cho phép Hg<sup>II</sup> tối đa trong nước uống là 1 ppb [3]. Do đó, việc xác định lượng vết thủy ngân trong môi trường nước là một vấn đề được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm.

Hiện nay, các phương pháp được dùng để phân tích thủy ngân như: quang phổ hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh (CV-AAS), sắc ký khí, quang phổ huỳnh quang nguyên tử hóa hơi lạnh (CV-AFS), quang phổ phát xạ nguyên tử, khối phổ plasma (ICP-MS), v.v. Phương pháp này tuy đạt được độ nhạy cao, nhưng quy trình phân tích và hê thiết bị khá phức tạp, giá thành cao. Trong nhiều công bố phát triển phương pháp xác định Hg cho rằng, các phương pháp von-ampe hòa tan, điển hình là phương pháp vonampe hòa tan anot (ASV/anodic stripping voltammetry) có nhiều ưu điểm như: độ nhạy cao, thao tác thí nghiệm đơn giản, chi phí thiết bị và phân tích thấp... [4], [5] Tuy vậy, để áp dụng được phương pháp ASV xác định lượng vết và siêu vết Hg, cần phải tìm được điện cực làm việc và kỹ thuật phân tích điên hoá phù hợp. Các điên cực vàng (Au) hoặc màng vàng (AuFE/gold film electrode) hoặc điện cực vàng biến tính (modified gold) đã được nhiều nghiên cứu sử dung làm điên cực làm việc cho phương pháp xác định Hg, vì Au dễ tạo hỗn hống với Hg và do vậy, Hg được làm giàu khá hiệu quả trên điện cực Au hoặc màng Au [6].

Lợi dụng khả năng dễ hòa tan của đồng kim loại (Cu) trong Hg tạo hỗn hống, trong những năm gần đây, một số nghiên cứu đã sử dụng điện cực màng đồng trên nền điện cực kim cương pha tạp Bo (B) để xác định lượng vết Hg [7] hoặc điện cực màng đồng trên nền đĩa rắn than thủy tinh để xác định Hg và Pb bằng phương pháp ASV [8], [9]. Tác giả đã khảo sát với điện cực màng Cu trên nền điện cực glassy cacbon và than nhão, song kết quả có độ tái lặp không cao, tuy nhiên tín hiệu hòa tan của Hg với màng hỗn hợp Au-Cu cao và độ lặp lại tốt hơn khi chỉ dùng màng Au hoặc màng Cu có cùng nồng độ.

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu sử dụng điện cực màng hỗn hợp Au-Cu trên vật liệu nền than nhão (paste nano carbon - nCP) – làm điện cực làm việc cho phương pháp ASV xác định lượng vết Hg với kỹ thuật xung vi phân và sóng vuông.

### 2. Thực nghiệm

#### 2.1. Hóa chất và thiết bị

Tất cả các hóa chất được sử dụng là hóa chất tinh khiết dùng cho phân tích của hãng Merck. Bột graphit (graphite carbon có kích thước hạt  $< 20 \,\mu$ m và nano carbon: đường kính 20÷80 nm, chiều dài 10÷100  $\mu$ m, Hàn Quốc) và dầu paraffin (Sigma – Aldrich, Hoa Kỳ) được dùng để chế tạo điện cực than nhão. Nước cất hai lần đã được sử dụng trong các thí nghiệm có dùng nước, v.v. Trước khi sử dụng, các dụng cụ thủy tinh (cốc đựng, pipet...) đều được làm sạch bằng cách ngâm trong dung dịch HNO<sub>3</sub> 1:2 trong 4 - 6 giờ, rồi tráng rửa lại bằng nước cất hai lần.

Phương pháp ASV được thực hiện trên hệ thiết bị phân tích điện hóa 797 VA Computrace (Metrohm, Thụy Sỹ) đi kèm với bình điện phân (dung dích 50 mL) cấu hình 3 điện cực (điện cực rắn đĩa là điện cực than nhão, điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl 3M và điện cực phụ trợ dây Pt). Toàn bộ hệ thiết bị được ghép nối với máy tính và được điều khiển hoạt động tự động bằng phần mềm 797 VA Computrace.

#### 2.2. Chuẩn bị điện cực làm việc

Điện cực than nhão được chuẩn bị bằng cách trộn đều bột graphit với ống cacbon nano đa tường (carbon nanotube, multi-walled, đường kính ngoài: 6-13 nm, dài: 2,5-20 µm, Sigma-Aldrich, viết tắt là CNTs) theo tỷ lệ khối lượng 7:3, sau đó trộn hỗn hợp này với dầu paraffin theo tỷ lệ khối lượng 6:4 thành dạng nhão (paste). Hỗn hợp nhão đã trộn đều được nhồi và nén vào phần lõi của vỏ điện cực tự chế bằng hợp kim Inox 304. Sau đó bề mặt điện cực được mài nhẹ trên giấy bóng sạch để tạo mặt phẳng. Cuối cùng, rửa điện cực bằng nước sạch và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

#### 2.3. Tiến trình phương pháp vonampe hòa tan

Điện cực màng Au-Cu dùng trong nghiên cứu này được tao thành bằng kỹ thuật in-situ. Nhúng điện cực làm việc (nCPE đã đánh bóng và làm sạch), điện cực so sánh và điện cực đối vào bình điện phân. Dung dich phân tích trong bình điên phân chứa HClO<sub>4</sub>, hỗn hợp Au<sup>III</sup>+Cu<sup>II</sup> và Hg<sup>II</sup>. Tiến hành điện phân làm giàu ở thế (E<sub>dep</sub>) trong thời gian xác định (t<sub>dep</sub>). Trong giai đoan này điên cực được quay với tốc độ 2000 rpm. Trong điều kiện Edep thích hợp Au<sup>III</sup> và Cu<sup>II</sup> sẽ bị khử thành kim loại bám trên bề mặt điện cực để tạo thành điện cực màng kim loại tượng ứng. Đồng thời với quá trình tạo màng, trong giai đoạn này Hg<sup>II</sup> sẽ bị khử về Hg kim loại tập trung lên bề mặt điện cực, tạo hỗn hống với Au/Cu.

 $Hg^{2+} + Au^{3+} + Cu^{2+} + 7e \rightarrow Hg/Au-$ CuFE (1)

Kết thúc giai đoạn tạo màng và làm giàu, ngừng khuấy điện cực 5–15 s (thời gian cân bằng t<sub>equal</sub>). Sau đó, quét thế theo chiều dương dần từ -0,1 V đến 1,0 V, giai đoạn hoà tan, các chất bị hoà tan trở lại ngược chiều với phản ứng (1), đồng thời ghi đường von-ampe hòa tan theo kỹ thuật xung vi phân (DP-ASV) hoặc sóng vuông (SqW-ASV) với các thông số kỹ thuật thích hợp. Cuối cùng, xác định thế và cường độ dòng đỉnh hòa tan (I<sub>p</sub>) của Hg<sup>II</sup> từ đường von–ampe hòa tan thu được.

# 3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của các thông số kỹ thuật xung vi phân đến tín hiệu hòa tan của Hg trên điện cực màng hỗn hợp Au-Cu

3.1.1. Ảnh hưởng của biên độ xung  $(\Delta E_A)$ 

Biên độ xung là một trong những yếu tố ảnh hưởng lớn đến cường độ dòng đỉnh hòa tan  $(I_p)$  của chất phân tích  $(I_p$  càng lớn nồng đô chất phân tích được làm giàu lên bề mặt điện cực càng nhiều) và bề rộng peak. Biên độ xung càng nhỏ thì I<sub>p</sub> sẽ thấp, và ngược lại. Khi biên độ xung lớn dẫn đến  $I_{p}$  cao làm giảm đô phân giải, đồng thời chân peak doãng rông làm giảm mức đô chọn lọc hay khả năng tách đỉnh hòa tan và định lượng chất phân tích. Do đó, việc chon biên đô xung ( $\Delta E_A$ ) hợp lý sẽ quyết định đến khả năng phân tích của phương pháp. Ghi I<sub>p</sub> của Hg khi  $\Delta E_A$  biến đổi trong khoảng từ 50 mV đến 225 mV. Kết quả thí nghiêm được trình bày ở Hình 1.



**Hình 1.** Ảnh hưởng của biên độ xung đến  $I_p$  của  $Hg(^*)$ 

<sup>(\*)</sup> Các giá trị I<sub>p</sub> trong bảng là trung bình số học của 3 phép đo lặp lại (n = 3); điều kiện kỹ thuật:  $E_{dep} = -800 \text{ mV}$ ;  $t_{dep} = 150 \text{ s}$ ; tốc độ quay điện cực ( $\omega$ ) = 2000 vòng/phút;  $t_{equal} = 10 \text{ s}$ ; kỹ thuật DP:  $\Delta E_A = 50 \text{ mV}$ ;  $t_{pulse} = 0,04$ ;  $U_{step} = 6 \text{ mV}$ ; v = 20 mV/s;  $E_{range} = -500 \text{ dến} +800 \text{ mV}$ ;  $E_{clean} = +800 \text{ mV}$ ;  $t_{clean} = 30 \text{ s}$ .

Với các điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): Au<sup>III</sup> = 0,2 mg/L, Cu<sup>II</sup> = 0,05 mg/L dùng để tạo màng trên nền điện cực than nhão (Au-CuFE/nCP) và Hg<sup>II</sup> trong bình điện phân 5  $\mu$ g/L, phản ứng điện phân trong môi trường HClO<sub>4</sub> 5.10<sup>-3</sup> M, đồng thời ghi tín hiệu von-ampe hòa tan theo DP-ASV.

Giá trị  $I_p$  của Hg tăng dần khi tăng biên độ xung ( $\Delta E_A$ ) từ 50 mV đến 100 mV. Sau đó, nếu tiếp tục tăng  $\Delta E_A$  từ 100 mV đến 225 mV thì  $I_p$  giảm nhưng không đáng kể, khi  $\Delta E_A$  lớn hơn 150 mV bắt đầu có hiện tượng chân peak doãng rộng đồng thời có sự dịch chuyển thế đỉnh hòa tan của Hg về phía âm dần.  $\Delta E_A = 100 \text{ mV}$  cho giá trị I<sub>p</sub> cao (3,68  $\mu$ A) và độ lặp lại tốt (RSD = 2,0%) nên chọn để tiến hành các khảo sát tiếp theo.

3.1.2. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế (v)

Tiến hành ghi I<sub>p</sub> của dung dịch phân tích chứa Hg<sup>II</sup> = 5 µg/L trong khoảng tốc độ quét (v) từ 5 mV/s đến 40 mV/s. Tốc độ quét thế phụ thuộc vào thời gian mỗi bước thế (t<sub>step</sub>) và bước thế theo phương trình: v = U<sub>step</sub>/t<sub>step</sub>, nên để biến đổi tốc độ quét thế từ 5 mV/s đến 40 mV/s, giữ cố định t<sub>step</sub> = 0,4 s và thay đổi U<sub>step</sub> từ 2 mV đến 16 mV. Kết quả được mô tả ở Hình 2.



**Hình 2.** Ảnh hưởng của tốc độ quét thể đến I<sub>p</sub> của Hg(<sup>\*</sup>)

<sup>(\*)</sup> Các giá trị I<sub>p</sub> trong bảng là trung bình số học của 3 phép đo lặp lại (n = 3); Điều kiện kỹ thuật  $\Delta E_A = 100$  mV; các ĐKTN khác như ở Hình 1.

Giá trị dòng đỉnh hòa tan tăng tuyến tính với tốc độ quét thế, tuy nhiên độ lặp lại không ổn định. Ở v = 10 mV/s tương ứng với U<sub>step</sub> = 4 mV, I<sub>p</sub> cao và độ lặp lại tốt nên chọn tốc độ quét thế này để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của các thông số kỹ thuật sóng vuông đến tín hiệu hòa tan của Hg trên điện cực màng hỗn hợp Au-Cu

3.2.1. Ánh hưởng của biên độ xung ( $\Delta E_A$ )

Tương tự với kỹ thuật DP, tiến hành khảo sát  $\Delta E_A$  từ 20 mV đến 90 mV. Trong khoảng  $\Delta E_A$  từ 20 mV đến 50 mV, giá trị I<sub>p</sub> tăng dần. Nếu tiếp tục tăng  $\Delta E_A$  I<sub>p</sub> sẽ giảm, đồng thời chân peak Hg dịch chuyển về phía âm dần và gần với đỉnh hòa tan của Cu, có thể điều này đã làm cho giá trị I<sub>p</sub> giảm dần.  $\Delta E_A = 50$  mV cho giá trị I<sub>p</sub> và độ lặp lại tốt nên được chọn cho những thí nghiệm tiếp theo. Kết quả được biểu diễn ở Bảng 1.

Thên a số	$\Delta \mathbf{E}_{\mathbf{A}}$ (mV)							
Thong so	20	30	40	<u>50</u>	60	70	80	90
<b>Ι</b> <sub>p</sub> (μ <b>A</b> )	1,79	2,59	3,02	3,31	3,23	3,03	2,40	2,00
RSD (%)	3,4	0,8	2,3	0,9	3,3	4,5	3,4	5,1

**Bảng 1.** Ảnh hưởng của biên độ xung đến I<sub>p</sub> của Hg (\*)

<sup>(\*)</sup> Các giá trị I<sub>p</sub> trong bằng là trung bình số học của 3 phép đo lặp lại (n = 3); Điều kiện kỹ thuật: tần số sóng = 15 Hz; Các ĐKTN khác như ở Hình 1.

# 3.2.2. Ảnh hưởng của tần số sóng vuông (Hz)

Thâng số		Tần số sóng Hz								
Thong so	50	55	60	65	70	<u>75</u>	80	85		
<b>Ι</b> <sub>p</sub> (μA)	14,18	15,30	16,25	17,14	18,02	18,80	18,55	18,39		
RSD (%)	2,5	1,2	2,5	3,2	3,3	3,4	1,4	4,3		

Bảng 2. Ảnh hưởng của tần số sóng vuông đến tín hiệu hoà tan của Hg (\*)

<sup>(\*)</sup> Các giá trị  $I_p$  trong bảng là trung bình số học của 3 phép đo lặp lại (n = 3); Các ĐKTN như Bảng 1.

Với kết quả ở Bảng 2 cho thấy rằng: giá trị I<sub>p</sub> tăng khi tăng tần số sóng từ 50 Hz đến 75 Hz, tiếp tục tăng tần số thì I<sub>p</sub> bão hoà. kết hợp với các điều kiện để thu được kết quả tốt nhất, giá trị tần số là 75 Hz được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

- Độ lặp lại: Độ lặp lại của giá trị I<sub>p</sub> của Hg được đánh giá qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD) khi ghi lặp lại 20 lần (n = 20) đối với dung dịch có Hg<sup>II</sup> = 5 µg/L (các ĐKTN như ở Hình 2 và Bảng 2). Kết quả cho thấy, độ lặp lại trên điện cực Au-CuFE/nCP khá tốt (RSD = 2,2% - kỹ thuật xung vi phân và RSD = 2,3% - kỹ thuật sóng vuông; thỏa mãn ½RSD<sub>H</sub> = 17,76% [10]).

- Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ): LOD của phương pháp ASV được xác định theo quy tắc  $3\sigma$ và dựa vào hồi quy tuyến tính: LOD =  $3S_y/b$  [11], [12]; trong đó, Sy là sai số chuẩn của dòng đỉnh hòa tan của Hg (I<sub>p</sub>), b là độ dốc của đường hồi quy tuyến tính giữa I<sub>p</sub> và Hg<sup>II</sup> [11], [12]. Với thời gian điện phân làm giàu là 150 s (các ĐKTN thích hợp như khi xác định độ lặp lại ở trên). Sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu để xác định phương trình hồi quy tuyến tính  $I_p$  -  $C_{Hg}^{II}$  trong khoảng nồng độ từ 1 ppb đến 5 ppb, ta có:

Phương trình hồi quy đối với kỹ thuật xung vi phân:

$$\begin{split} I_p &= (0,526 \pm 0,035) + (\ 0,594 \pm 0,011) \\ C_{HgII} & (1) \\ V & \text{ or } h \hat{e} \ s \hat{o} \ t \text{ trong } \text{ quan } R^2 &= 0,9991 \end{split}$$

Phương trình hồi quy đối với kỹ thuật sóng vuông:

$$I_p = (-1,418 \pm 0,05) + (3,492 \pm 0,01) \\ C_{HgII} \qquad \qquad (2)$$

Với hệ số tương quan  $R^2 = 0,9997$ 

Từ phương trình hồi quy LOD đạt được với kỹ thuật xung vi phân là 0,04 µg/L và kỹ thuật sóng vuông 0,08 µg/L. Chấp nhận rằng, LOQ = (3 - 4)LOD [11], [12], phương pháp ASV với điện cực Au-CuFE/nCP đạt được LOQ tương ứng cho mỗi kỹ thuật xung vi phân và sóng vuông là 0,12 µg/L – 0,16 µg/L và 0,24 µg/L – 0,32 µg/L. Kết quả này có thể xác định Hg trong nước tự nhiên bằng phương pháp DP-ASV.



Hình 3. Các đường von-ampe hoà tan của dung dịch Hg<sup>II</sup> đo lặp lại (n = 20)
(a): Kỹ thuật xung vi phân; (b): kỹ thuật sóng vuông

#### 4. Kết luận

Có thể sử dụng điện cực biến tính màng hỗn hợp Au-Cu được tạo ra kiểu *in - situ* trên nền vật liệu graphit (Au-CuFE/nCP) để xác định lượng vết Hg cho phương pháp ASV đặc biệt với kỹ thuật DP. Tuy vậy, trước khi áp dụng phương pháp vào thực tế, nhất thiết phải kiểm tra độ đúng và độ lặp lại khi có các yếu tố ảnh hưởng của các ion. Với phương pháp ASV và môi trường điện phân HClO<sub>4</sub> 5.10<sup>-3</sup> M, Au<sup>III</sup> 0,2 mg/L và Cu<sup>II</sup> 0,05 mg/L, ghi được tín hiệu hòa tan của Hg<sup>II</sup> trên nền điện cực Paste carbon với

# $\mu$ g/L và độ lặp lại tốt (RSD = 2,2%, n = 20; $\frac{1}{2}$ RSD<sub>H</sub> = 17,76%) tốt hơn kỹ thuật sóng vuông (LOD = 0,08 $\mu$ g/L, độ lặp lại RSD = 2,3%, n = 20; $\frac{1}{2}$ RSD<sub>H</sub> = 17,76%). Với các điều kiện này, có thể phát triển một phương pháp ASV nhạy, tin cậy và đặc biệt tiết kiệm thời gian làm giàu đối với điện cực Paste nano carbon để định lượng Hg<sup>II</sup> nhằm phục vụ cho nhu cầu quan trắc tình trạng ô nhiễm Hg<sup>II</sup> trong nước mặt và nước sạch dùng cho sinh hoạt theo quy định hiện hành của Quy chuẩn Kỹ thuật Việt Nam.

kỹ thuật xung vi phân cho đô nhay 0,04

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Popescu. L. R, Ungureanu. E. M, Buica. G. O, Dinu. C và Iordache. M, "Determination of mercury in real samples by atomic spectrometry and stripping voltammetry", *U. P. B. Sci. Bull*, 75, 1454-2331, 2013.
- [2] Vereştiuc. P. C, Tucaliuc. O. M, Breabăn. I. G, Creţescu. I và Nemţoi. G, "Differential pulse anodic stripping voltammetry for mercury determination", *Acta Chemica Iasi*, 23(1), 13-24, 2015.

- [3] AWWA, "Standard methods for the examination of water and wasterwater" in American Public Health Association, Ameican Water Works Association and Water Environment Federation 20th ed, 1998.
- [4] Suherman. A. L, Tanner. E. E, và Compton. R. G, "Recent developments in inorganic Hg2+ detection by voltammetry", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 94, 161-172, 2017.
- [5] Gao. C và Huang. X. J, "Voltammetric determination of mercury (II)", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 51, 1-12, 2013.
- [6] Zhang. Y, Zeng. G. M, Tang. L, Chen. J, Zhu. Y, He. X. X và He. Y, "Electrochemical sensor based on electrodeposited graphene-Au modified electrode and nanoAu carrier amplified signal strategy for attomolar mercury detection", *Analytical chemistry*, 87(2), 989-996, 2015.
- [7] Chaiyo. S, Chailapakul. O, và Siangproh.W, "Highly sensitive determination of mercury using copper enhancer by diamond electrode coupled with sequential injection–anodic stripping voltammetry", *Analytica chimica acta*, 852, 55-62, 2014.
- [8] Jovanovski. V, Hrastnik. N. I và Hočevar. S. B, "Copper film electrode for anodic stripping voltammetric determination of trace mercury and lead", *Electrochemistry Communications*, 57, 1-4, 2015.
- [9] Jovanovski. V và Hrastnik. N. I, "Insights into the anodic stripping voltammetric behaviour of copper film electrodes for determination of trace mercury", *Microchemical Journal*, 146, 895-899, 2019.
- [10] Horwitz. W và Albert. R, "Quality IssuesThe Concept of Uncertainty as Applied to ChemicalMeasurements", *Analyst*, 122(6), 615-617, 1997.
- [11] Miller. J và Miller. J. C, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson education, 2018.
- [12] Taverniers. I, De Loose. M và Van Bockstaele. E, "Trends in quality in the analytical laboratory. I. Traceability and measurement uncertainty of analytical results", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(7), 480-490, 2004.

Ngày nhận bài: 08/9/2020	Biên tập xong: 15/6/2021	Duyệt đăng: 20/6/2021
--------------------------	--------------------------	-----------------------