

PHÂN TÍCH CÁC ĐẶC TRƯNG HÓA HỌC CỦA MẪU BỤI ĐƯỜNG NỘI THÀNH HÀ NỘI - TỐI ƯU HÓA CÁC ĐIỀU KIỆN PHÂN TÍCH KIM LOẠI TRÊN THIẾT BỊ ICP-MS BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHẢO SÁT ĐA BIẾN

Đến tòa soạn 13-02-2021

Ngô Hoài Thương, Nguyễn Bá Tùng, Nguyễn Mạnh Hà, Phạm Gia Bách, Tạ Thị Thảo

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Chu Đình Bính

Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại lộ Việt, Hà Nội

SUMMARY

ANALYSIS OF CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE ROAD DUST COLLECTED IN HANOI URBAN - MULTIVARIATE OPTIMIZATION OF ICP/MS INSTRUMENT PARAMETERS FOR METAL ANALYSIS

This study presents a response surface methodology (RSM) to find the experimental optimum conditions of an inductive couple plasma mass spectroscopy (ICP-MS) for simultaneous analysis of 23 elements including 5 elements of platinum group (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) and 18 other metals (Sb, Au, Hf, Te, Sn, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd, As, Pb). Three main parameters of the ICP / MS system that greatly affect the analytical signal include radio frequency power, nebuliser gas speed and the ion lens potential that are simultaneously varied during the experiments. Box – Behnken quadratic experimental model with 20 experiments conducted at the center and star points that allows to overcome the disadvantages of the previous univariate method, which is to examine each influencing factor for all elements. That way lead to difficulty combine the suitable conditions to find the general optimum conditons. Based on the quadratic mathematical model, only the influencing factors that are statistically significant are retained. The optimisation obtained by using the desirability algorithm of each regression function and the composit desirability D for all regressions. The optimum values determinaed for radio frequency power, nebulizer gas flow, and lens potential were 1260 W, 1 L min⁻¹, and 11 V on the Elan 9000 (Perkin – Elmer), respectively. Following the results of this paper, the RSM will continue to be applied to optimize road dust sample preparation using the microwave technique. The analytical procedre will be validated to determine the chemical chracterization of road dust samples collected in Hanoi urban area.

1. MỞ ĐẦU

Sự gia tăng các phương tiện giao thông, cùng với việc bắt buộc tuân thủ các yêu cầu về chất lượng không khí đòi hỏi phải sử dụng ngày càng nhiều chất xúc tác cho động cơ đốt trong, dùng nguyên liệu hóa thạch. Để giảm nồng độ hydrocacbon, cacbon monoxit và oxit nito trên cơ sở chuyển chúng thành các hợp chất ít độc hơn, bộ chuyển đổi xúc tác lần đầu tiên đã

được giới thiệu tại Hoa Kỳ vào năm 1975. Trong thành phần của bộ chuyển đổi xúc tác luôn có các kim loại chuyển tiếp, đặc biệt là các nguyên tố có hoạt tính xúc tác cao như các nguyên tố thuộc họ Pt (PEG) gồm Pt, Pd, Ru, Ir, Rh, Os, được phân bố trên chất mang [1]. Do đó, quá trình phát tán các PEG và kim loại nặng ra ngoài môi trường dẫn đến mối lo ngại cho sức khỏe con người như các vấn đề về ô

nhễm kim loại nặng trong bụi lơ lửng, vấn đề về dị ứng....[2]. Tuy nhiên, sự phát tán các PEG không tuân theo qui luật nào [3], phụ thuộc vào loại động cơ đạt tiêu chuẩn khí thải Euro 3,4,5 và khác nhau giữa các động cơ chạy xăng hay diesel [4] do kết quả của quá trình đốt cháy không hoàn toàn, của sự tăng nhiệt độ và tăng tốc trong động cơ... Một khi xâm nhập vào môi trường, các PGE có thể dễ dàng biến đổi thành các dạng độc hại hơn dưới tác động của các quá trình sinh hóa khác nhau, và do đó gây ra các nguy cơ tiềm ẩn về sức khỏe cho con người thông qua chuỗi thức ăn.

Để phân tích các kim loại nặng nói chung và các PEG trong mẫu bụi, các phương pháp như quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng lò graphite (GF-AAS)[5-8], von-ampe hòa tan anot (ASV)[9-10], quang phổ phát xạ nguyên tử nguồn kích thích plasma cao tần cảm ứng (ICP-OES)[11], phổ khối sử dụng nguồn ion hóa plasma cảm ứng cao tần (ICP-MS)[6, 12-16]. Trong các phương pháp phân tích nêu trên, ICP-MS ngày càng được sử dụng phổ biến do các ưu điểm của nó như thời gian phân tích nhanh, độ nhạy cao, độ chọn lọc tốt, khoảng tuyến tính động học lớn, có khả năng phân tích đồng thời đa nguyên tố với dải nồng độ khác nhau, có khả năng phân tích đồng vị...[17].

Trong nghiên cứu này, phương pháp ICP-MS được lựa chọn để phân tích các nguyên tố trong mẫu bụi đường thu thập tại nội thành Hà Nội. Để có thể phân tích được thành phần hóa học của các mẫu bụi, cần thiết lựa chọn điều kiện tối ưu để phân tích đồng thời các nguyên tố bằng phương pháp ICP/MS. So với việc khảo sát đơn biến khảo sát biến thiên đồng thời các yếu tố sau đó tìm điều kiện tối ưu dựa trên mô hình thí nghiệm bậc hai sẽ cho kết quả chính xác hơn. Trong số các yếu tố ảnh hưởng đến điều kiện phân tích trên hệ ICP/MS, ba yếu tố chính là công suất nguồn phát cao tần, tốc độ khí Nebulizer, thế thấu kính (*len voltage*) sẽ được tối ưu hóa theo phương pháp biến thiên đồng thời sử dụng phương pháp mặt mục tiêu (RSM) nhằm đánh giá ảnh hưởng bậc hai và ảnh hưởng tương hỗ của các thông số đến tín hiệu phân tích mà nếu khảo sát theo phương pháp đơn biến trước đây không tìm được điều kiện phù hợp.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Dung dịch chuẩn gốc chứa 23 nguyên tố, nồng

độ 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$, axit HNO_3 65%, và HCl 37% siêu tinh khiết được mua của hãng Merck (Singapore). Khí Ar độ tinh khiết 99,999% của hãng Messer (Singapore) được sử dụng là khí tạo plasma. Nước siêu sạch, độ dẫn 0,055 $\mu\text{S/cm}$. Các dung dịch chuẩn làm việc có nồng độ nhỏ hơn được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc trong HNO_3 2% (v/v).

Thiết bị ICP/MS, model ELAN 9000 (Perkin Elmer, Mỹ) kèm theo bộ lấy mẫu tự động được sử dụng cho nghiên cứu này. Độ nhạy, độ chính xác khối và độ ổn định của ICP-MS được kiểm soát thông qua dung dịch hiệu chỉnh máy (*tune solution*). Độ ổn định được kiểm soát thông qua tỉ lệ cường độ của hai mảnh khối CeO / Ce . Độ nhạy của ICP-MS cho các nguyên tố họ Pt được đánh giá hàng ngày thông qua dung dịch kiểm soát độ nhạy gồm các nguyên tố họ Pt nồng độ 10 ng /mL. Tỷ lệ khối lượng/ điện tích của các ion cần phân tích là ^{121}Sb , ^{197}Au , ^{177}Hf , ^{193}Ir , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh , ^{101}Ru , ^{130}Te , ^{120}Sn , ^{48}Ti , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{64}Zn , ^{98}Mo , ^{114}Cd , ^{75}As , ^{208}Pb . Các điều kiện đo khác khi phân tích các nguyên tố họ Pt và các nguyên tố kim loại khác được liệt kê trong Bảng 1.

Bảng 1. Các điều kiện của ICP-MS dùng để phân tích các nguyên tố trong mẫu bụi đường

TT	Thông số	Giá trị
1	Lưu lượng khí Ar tạo plasma (L/min.)	16
2	Tốc độ khí phù trợ (L/min.)	3
3	Tốc độ bơm mẫu (vòng/phút)	26
4	Độ sâu plasma (mm)	5,1
5	Chế độ đo	Peak hopping
6	Nội chuẩn	^{115}In
7	Áp suất chân không khi đo mẫu ($\times 10^{-5}$ Torr)	1,2 -1,3
8	Số lần đo	5
9	Số lần lặp lại	5

Phần mềm ELAN version 3.2 (Perkin Elmer, Mỹ) được sử dụng cho điều kiện, thu nhận và xử lý số liệu trên hệ ICP/MS. Phần mềm MINITAB 17 được sử dụng để mô hình hóa tín hiệu đo theo các biến khảo sát và tìm điều kiện tối ưu của phương pháp phân tích trên cơ sở thuật toán “*Desirability*” tìm giá trị biến sao cho đạt được giá trị hàm mục tiêu lựa chọn tối ưu mong muốn (tín hiệu cực đại).

2.2. Phương pháp mặt mục tiêu tìm điều kiện tối ưu của phép phân tích

Để lựa chọn điều kiện biên phù hợp cho phương pháp RSM, các giá trị dự đoán từ hệ thống ICP/MS cho 3 thông số khảo sát được tối ưu ở chế độ tự động, sử dụng dung dịch chuẩn hỗn hợp 6 nguyên tố (Pt, In, Pd, Pb, Co, Cu) ở nồng độ 100 ng/ml. Kết quả thu được ở bảng 2.

Từ điều kiện gợi ý này, mô hình hóa thực nghiệm Box – Benken 3 nhân tố có số thí nghiệm là: $2^3 + 2 \times 3 + 6 = 20$ (thí nghiệm) được xây dựng, trong đó có: $2^3 = 8$ thí nghiệm ở ma trận góc; $2 \times 3 = 6$ thí nghiệm điểm sao và 6 thí nghiệm lặp lại ở điểm tâm. Các giá trị mã hóa và giá trị thực nghiệm của mô hình hóa thực nghiệm được liệt kê trong Bảng 3.

Sử dụng dung dịch chuẩn chứa 23 nguyên tố cần phân tích, nồng độ mỗi nguyên tố 50 ng/mL và đo cường độ tín hiệu (Cps) của các ion phân tích và sử dụng làm đầu vào của mô hình hóa thực nghiệm. Các tính toán trên mô hình hóa thực nghiệm được tiến hành bằng

phần mềm MINITAB 17 với hàm mục tiêu là cường độ tín hiệu của các ion chất phân tích đã chọn. Mô hình toán học bậc hai đầy đủ của hàm mục tiêu (Y) được mô tả dựa vào mô hình Box – Benken.

Bảng 2. Các điều kiện của ICP-MS dùng để phân tích 6 nguyên tố (Pt, Pd, In, Pb, Co, Cu)

Thứ tự	Nguyên tố	Công suất nguồn phát cao tần (W)	Tốc độ khí Nebulizer (L/phút ⁻¹)	Thế thấu kính ion (V)
1	Pt	1270	1,05	11,0
2	In	1260	1,0	11,0
3	Pd	1260	1,05	11,0
4	Pb	1260	1,0	11,1
5	Co	1260	1,0	11,0
6	Cu	1260	1,0	11,1

Bảng 3. Giá trị mã hóa và giá trị thực nghiệm của mô hình thực nghiệm 3 yếu tố đầy đủ

TN	Công suất cao tần (W)		Tốc độ khí nebulizer (L/min.)		Thế thấu kính (V)	
	Giá trị thực	Giá trị mã hóa	Giá trị thực	Giá trị mã hóa	Giá trị thực	Giá trị mã hóa
1	1200	-1	0,8	-1	5	-1
2	1400	+1	0,8	-1	5	-1
3	1200	-1	1,2	+1	5	-1
4	1400	+1	1,2	+1	5	-1
5	1200	-1	0,8	-1	15	+1
6	1400	+1	0,8	-1	15	+1
7	1200	-1	1,2	+1	15	+1
8	1400	+1	1,2	+1	15	+1
9	1132	-1,68	1	0	10	0
10	1468	+1,68	1	0	10	0
11	1300	0	0,67	-1,68	10	0
12	1300	0	1,34	+1,68	10	0
13	1300	0	1	0	1,6	-1,68
14	1300	0	1	0	18,4	+1,68
15	1300	0	1	0	10	0
16	1300	0	1	0	10	0
17	1300	0	1	0	10	0
18	1300	0	1	0	10	0
19	1300	0	1	0	10	0
20	1300	0	1	0	10	0

Hàm mục tiêu bậc hai được biểu diễn bằng một phương trình hồi qui dạng đa thức:

$$Y_{\text{kim loại}} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$$

Trong đó: Y là cường độ tín hiệu (cps) của ion chất phân tích đã chọn; b_0 là giá trị hằng số (tín hiệu blank); các hệ số b_1 đến b_{23} là hệ số hồi qui mô tả mức độ ảnh hưởng của các yếu tố và ảnh hưởng tương hỗ của chúng (x_1 đến x_{23}) đến tín hiệu phân tích; Các biến x_1, x_2, x_3 lần lượt là công suất nguồn phát cao tần, tốc độ khí nebulizer và thể thấu kính hội tụ ion. Độ tin cậy thống kê của mô hình tính toán được cài đặt ở ngưỡng 95%.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Lựa chọn số khối của ion chất cần phân tích

Trong phép đo ICP-MS, lựa chọn mảnh khối của ion nguyên tố cần phân tích là một yếu tố quan trọng. Do các nguyên tố cần phân tích trong tự nhiên tồn tại nhiều đồng vị bền khác nhau với tỉ lệ khác nhau nên mảnh khối của ion nguyên tố cần phân tích ảnh hưởng tới độ nhạy của phương pháp phân tích. Bên cạnh đó, trong nguồn ion hóa bằng ICP luôn tồn tại các ion đa nguyên tử xuất phát từ nguồn khí tạo plasma, từ nền mẫu phân tích, từ các hóa chất dùng để chuẩn bị mẫu... có tỉ số khối lượng / điện tích trùng với tỉ số này của ion nguyên tố cần phân tích [17]. Do đó việc lựa chọn các mảnh khối cũng sẽ ảnh hưởng tới độ chọn lọc của phép đo. Vì vậy, lựa chọn mảnh khối của ion nguyên tố cần phân tích phải đảm bảo hài hòa về độ nhạy và độ chọn lọc, đặc biệt là các phép đo sử dụng phổ khối phân giải thấp như ICP-quadruple MS. Trong nghiên cứu này, các

mảnh khối của tất cả các nguyên tố phân tích được lựa chọn và liệt kê như trong mục 2.1.

3.2. Xây dựng mô hình hồi qui bậc hai mô tả ảnh hưởng đồng thời của các yếu tố đến kết quả thí nghiệm

Tổng số 20 thí nghiệm được thực hiện ngẫu nhiên theo điều kiện đã lập trong ma trận ở bảng 2 sau đó sắp xếp lại các kết quả tín hiệu của 23 nguyên tố phân tích theo thứ tự thí nghiệm trong ma trận.

Bảng 4 liệt kê tín hiệu đo của 4 nguyên tố chính trong nhóm Pt và 3 nguyên tố thường xuất hiện trong mẫu bụi đường do nguồn phát tán là các phương tiện giao thông (trong số 23 nguyên tố quan trọng) cần tối ưu hóa điều kiện phân tích.

Từ các kết quả ở bảng 3, tính toán được các hệ số hồi quy của phương trình hồi quy đa biến thể hiện sự phụ thuộc giữa cường độ tín hiệu của các ion kim loại và các biến x_1, x_2, x_3 . Sử dụng kiểm định t (t-test) để xác định các hệ số hồi quy khác “không” có nghĩa (là những hệ số cho biết ảnh hưởng của yếu tố lớn hơn sai số của mô hình, ứng với $p < 0,05$). Những hệ số khác “không” không có ý nghĩa thống kê sẽ được loại bỏ ra khỏi mô hình và cho biết yếu tố đó hoặc ảnh hưởng tương hỗ của nó với các yếu tố khác không đáng kể. Trong số 5 nguyên tố nhóm platin phân tích (trừ Os) thì chỉ tín hiệu của 2 nguyên tố Pt, Ir bị ảnh hưởng bậc hai bởi yếu tố công suất cao tần (x_1) với phương trình hồi qui (kèm theo hệ số tương quan R^2) như sau:

$$Y_{\text{Pt}} = -49265 - 0,0277 x_1^2; R^2 = 0,999$$

$$Y_{\text{Ir}} = -110711 - 0,0623 x_1^2 - 11589 x_2^2; R^2 = 0,998$$

Bảng 4. Ma trận thí nghiệm với 3 yếu tố và các kết quả cường độ tín hiệu ion của một số nguyên tố nhóm Pt và kim loại nặng phổ biến.

STT	Cường độ tín hiệu ion (cps)						
	Pt	Ru	Rh	Pd	Pb	Cu	Zn
1	2120	1771	5122	1326	6834.2	10746	4421
2	2166	1922	5368	1559	6886.2	10381	4616
3	2186	2025	5582	1476	7126.5	9545	4703
4	2326	1824	5368	1450	7421.7	10403	5054
5	2470	2009	5832	1572	7930.3	11019	5222
6	2484	2001	6229	1654	8193.5	10812	5232

7	2444	1931	6018	1722	7892.2	11291	5240
8	2482	2399	6345	1648	8227.6	11324	5347
9	2642	2082	6094	1830	8239.6	11444	5457
10	2550	2176	6627	1602	8756.1	11571	5659
11	2690	2088	6347	1846	8756.1	11908	6002
12	2827	2154	6613	1570	8992.4	12000	5645
13	3877	2008	6411	1806	9023.4	12043	5826
14	2881	2264	6763	1912	9205.7	12736	6197
15	2999	2098	6849	1817	9106.6	12526	6247
16	2644	22229	6467	1672	8799.2	12448	5834
17	3151	2367	8597	1637	9293.9	12556	6169
18	3343	2098	6849	1817	9244.7	12692	6282
19	3019	22229	6467	1672	9182.6	12844	6058
20	3096	2367	8597	1637	9245.8	12104	6044

Ngoài ra, cũng chỉ có tín hiệu của 10 nguyên tố khác bị ảnh hưởng chủ yếu bởi biến x_1 là công suất cao tần của plasma có hàm hồi qui mô tả ảnh hưởng của các biến như dưới đây:

$$Y_{As} = -23632 - 0,00993 x_1^2 - 2324 x_2^2 - 3,77 x_3^2; R^2 = 0,999$$

$$Y_{Au} = -53639 - 0,0293 x_1^2; R^2 = 0,998$$

$$Y_{Pb} = -95102 - 0,0521 x_1^2; R^2 = 0,999$$

$$Y_{Ni} = -12119 - 0,01124 x_1^2 + 0,251 x_1 x_3; R^2 = 0,999$$

$$Y_{Co} = -115775 - 0,0720 x_1^2; R^2 = 0,998$$

$$Y_{Cu} = -88263 - 0,0587 x_1^2; R^2 = 0,999$$

$$Y_{Zn} = -79689 - 0,0447 x_1^2; R^2 = 0,999$$

$$Y_{Sn} = -27613 - 0,01261 x_1^2; R^2 = 0,998$$

$$Y_{Te} = -15456 - 0,00864 x_1^2 - 3,14 x_3^2; R^2 = 0,999$$

$$Y_{Hf} = -97085 - 0,0502 x_1^2 - 11861 x_2^2; R^2 = 0,999$$

Các phương trình hồi qui thu được cho thấy không có ảnh hưởng bậc 1 nào đáng kể của 3 yếu tố nghiên cứu đến tín hiệu đo trừ ảnh hưởng tương hỗ bậc 1 giữa công suất cao tần (x_1) và thể thấu kính (x_3) đến tín hiệu đo của Ni. Ảnh hưởng đáng kể bậc hai của công suất nguồn phát cao tần có ý nghĩa thống kê đến tín hiệu cường độ của hầu hết các ion phân tích ($p_{value} < 0,05$). Tốc độ khí nebulizer chỉ có ảnh hưởng bậc hai đến tín hiệu đo của Hf và Ir còn thể thấu kính ion chỉ có ảnh hưởng bậc hai đến tín hiệu đo của Te. Riêng tín hiệu đo của As bị ảnh hưởng đáng kể bởi biến thiên bậc hai của cả 3 yếu tố.

Các kết quả ở trên cũng cho thấy, các hệ số hồi qui R^2 đối với các phương trình hồi qui đều khá lớn (0,998 – 0,999), chứng tỏ rằng, đối với

tín hiệu phân tích các kim loại bằng ICP/MS, các phương trình hồi qui thu được mô tả được chiều hướng (dấu của hệ số hồi qui và mức độ ảnh hưởng của các yếu tố (độ lớn của các hệ số hồi qui) đến tín hiệu đo. Mặt khác, kiểm định tính thiếu phù hợp (*lack of fit*) của các mô hình nói trên cũng cho thấy, các giá trị p đều lớn hơn 0,05, nên có thể khẳng định rằng, các phương trình hồi qui thu được đều có thể sử dụng để mô hình hóa thí nghiệm.

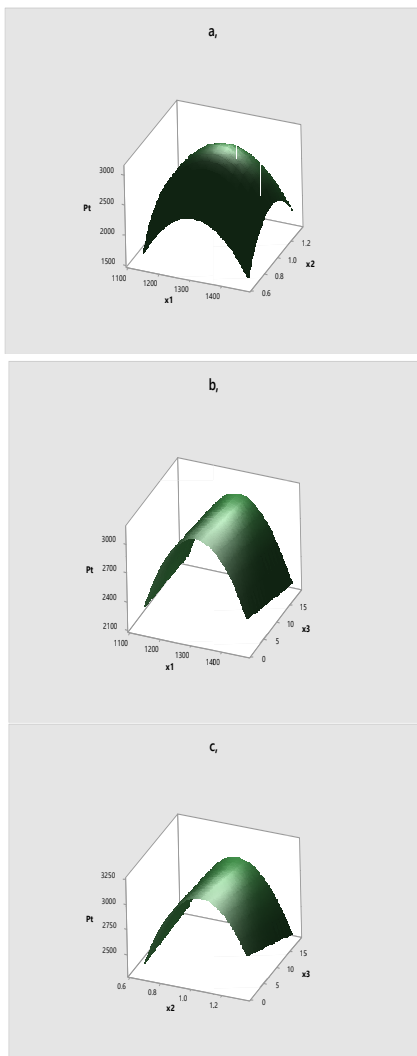
Hình 1 mô phỏng các mặt mục tiêu biểu diễn sự phụ thuộc của tín hiệu phân tích Pt theo 2 trong 3 yếu tố ảnh hưởng.

3.3. Tối ưu hóa điều kiện ICP - MS bằng phương pháp mặt mục tiêu

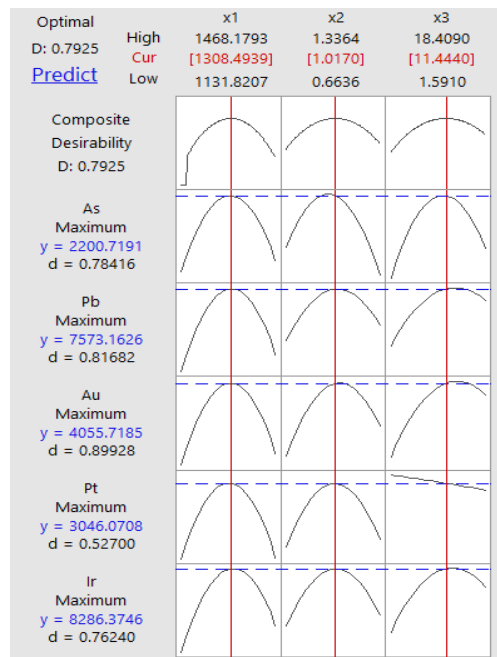
Phần mềm MINTAB tìm điều kiện tối ưu dựa trên việc biến thiên đồng thời các biến để tìm kết quả hàm mục tiêu đạt giá trị mong muốn (*target*). Khi có giá trị mong muốn d của từng hàm hồi qui (*Individual desirability (d)*) và giá trị mong muốn tổ hợp (*composite desirability (D)*) của tất cả các hàm hồi qui sẽ tìm được điều kiện tối ưu chung khi phân tích đồng thời các kim loại. Trên cơ sở các giá trị d của từng tín hiệu riêng rẽ, tuy theo mức độ quan trọng khi phân tích hàm lượng của các kim loại mà lựa chọn điều kiện tối ưu chung (thông qua cài đặt trọng số- *weight*) thu được. Giá trị D càng gần 1 càng tốt.

Kết quả xác định điều kiện tối ưu đối với các nguyên tố có phương trình hồi qui nói trên

(gồm 2 nguyên tố nhóm Pt là Pt và Ir) và 3 nguyên tố khác mà ảnh hưởng của tín hiệu đo là đáng kể gồm As, Pb, Au được nêu ở hình 2. Các giá trị d riêng rẽ của các nguyên tố lựa chọn khảo sát thu được trong khoảng từ 0,53 đến 0,89, giá trị D tổ hợp đạt được là 0,79 chứng tỏ điều kiện tối ưu mà phần mềm tìm được trên mô hình thực nghiệm tin cậy được. Điều kiện tối ưu này (đối với cả 3 biến $x_1 - x_3$) được dùng để xác định đồng thời cả 5 nguyên tố nhóm Pt và 18 nguyên tố kim loại khác. Kết quả tối ưu hóa theo phương pháp RSM để phân tích đồng thời các kim loại là: công suất nguồn phát cao tần 1308 W, tốc độ khí nebulizer 1,0 L.min⁻¹, và thể thấu kính ion 11 V.



Hình 1. Mặt mục tiêu biểu diễn sự phụ thuộc cường độ tín hiệu Pt (Y_p) theo các yếu tố ảnh hưởng: (a): theo x_1, x_2 ; (b) theo x_1, x_3 ; (c) theo x_2, x_3 .



Hình 2. Điều kiện tối ưu của 3 biến $x_1 - x_3$ trên cơ sở hàm desirability của nguyên tố phân tích

Như vậy, bằng cách tiến hành theo qui hoạch thực nghiệm mặt mục tiêu đã giảm thiểu được số lượng lớn các thí nghiệm nếu tiến hành theo phương pháp đơn biến trước đây, đặc biệt với trường hợp nhiều nguyên tố phân tích đồng thời.

So sánh tín hiệu đo ở cùng nồng độ với điều kiện tối ưu tìm được theo phương pháp đơn biến nhận thấy điều kiện tối ưu theo phương pháp RSM đã tăng được độ nhạy của phép phân tích.

Phần tiến hành xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp và ứng dụng để phân tích mẫu thực tế sẽ được trình bày ở các bài báo tiếp theo. h

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã ứng dụng thành công phương pháp tìm điều kiện tối ưu của hệ ICP/MS trên cơ sở biến thiên đồng thời 3 yếu tố ảnh hưởng chính là công suất nguồn phát cao tần, tốc độ khí nebulizer và thể thấu kính ion. Từ mô hình hồi qui thu được, bằng phương pháp tìm giá trị tối ưu mong muốn từ phần mềm MINITAB, bằng cách gán các trọng số cho tín hiệu đo mong muốn, đã tìm được giá trị tối ưu chung khi phân tích tất cả các kim loại mà không cần tốn nhiều thời gian để khảo sát điều kiện tối ưu với từng nguyên tố như phương pháp đơn biến thường sử dụng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số QG-20.23”

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Kathleen C. Taylor, *Automobile Catalytic Converters*. Springer. 1984
- [2]. Emma J Hutchinson, Peter J G Pearson, "An evaluation of the environmental and health effects of vehicle exhaust catalysts in the UK", *Environ Health Perspect.* 2004;112(2):132-41, doi:0.1289/ehp.6349.
- [3]. C. Colombo, A. J. Monhemius, and J. A. Plant, "Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 71, no. 3, pp. 722–730, 2008, doi: 10.1016/j.ecoenv.2007.11.011.
- [4] F. Zereini et al., "Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban areas of Germany: Concentrations and spatial patterns of distribution," *Sci. Total Environ.*, vol. 416, pp. 261–268, 2012, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.070.
- [5] S. Atilgan et al., "Monitoring of Pd in airborne particulates by solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 70, pp. 33–38, 2012, doi: 10.1016/j.sab.2012.04.008.
- [6] H. Wichmann, G. A. K. Anquandah, C. Schmidt, D. Zachmann, and M. A. Bahadir, "Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany," *Sci. Total Environ.*, vol. 388, no. 1–3, pp. 121–127, 2007, doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.07.064.
- [7] M. Birke, U. Rauch, J. Stummeyer, H. Lorenz, and B. Keilert, "A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the changes of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 2013," *J. Geochemical Explor.*, vol. 187, no. December 2016, pp. 72–96, 2018, doi: 10.1016/j.gexplo.2017.09.005.
- [8] C. L. S. Wiseman, "Analytical methods for assessing metal bioaccessibility in airborne particulate matter: A scoping review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 877, pp. 9–18, 2015, doi: 10.1016/j.aca.2015.01.024.
- [9] S. Orecchio, D. Amorello, and C. Carollo, "Voltammetric determination of platinum in perfusate and blood Preliminary data on pharmacokinetic study of arterial infusion with oxaliplatin," *Microchem. J.*, vol. 100, no. 1, pp. 72–76, 2012, doi: 10.1016/j.microc.2011.09.005.
- [10] C. E. Monteiro, A. Cobelo-Garcia, M. Caetano, and M. M. Correia dos Santos, "Improved voltammetric method for simultaneous determination of Pt and Rh using second derivative signal transformation – application to environmental samples," *Talanta*, vol. 175, no. April, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1016/j.talanta.2017.06.067.
- [11] W. Nischkauer, E. Herincs, M. Puschenreiter, W. Wenzel, and A. Limbeck, "Determination of Pt, Pd and Rh in Brassica Napus using solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 89, pp. 60–65, 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.08.013.
- [12] S. Pan, Y. Sun, G. Zhang, and P. Chakraborty, "Spatial distributions and characteristics of platinum group elements (PGEs) in urban dusts from China and India," *J. Geochemical Explor.*, vol. 128, pp. 153–157, 2013, doi: 10.1016/j.gexplo.2013.02.002.
- [13] K. Folens et al., "Identification of platinum nanoparticles in road dust leachate by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry," *Sci. Total Environ.*, vol. 615, pp. 849–856, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.285.
- [14] N. Spada, A. Bozlaker, and S. Chellam, "Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles," *Anal. Chim. Acta*, vol. 735, pp. 1–8, 2012, doi: 10.1016/j.aca.2012.05.026.
- [15] R. A. Sutherland, "Platinum-group element concentrations in BCR-723: A quantitative review of published analyses," *Anal. Chim. Acta*, vol. 582, no. 2, pp. 201–207, 2007, doi: 10.1016/j.aca.2006.09.030.
- [16] R. A. Sutherland, D. G. Pearson, and C. J. Ottley, "Platinum-group elements (Ir, Pd, Pt and Rh) in road-deposited sediments in two urban watersheds, Hawaii," *Appl. Geochemistry*, vol. 22, no. 7, pp. 1485–1501, 2007, doi: 10.1016/j.apgeochem.2007.04.008.
- [17] F. Aubriet and V. Carré, "Potential of laser mass spectrometry for the analysis of environmental dust particles-A review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 659, no. 1–2, pp. 34–54, 2010, doi: 10.1016/j.aca.2009.11.047.
- [18] T. W. May et al., "A table of polyatomic interferences in ICP-MS," *Spectrosc.*, vol. 19, no. 5, pp. 150–155, 1998.