

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT (Zn) BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON –
AMPE HÒA TAN ANÔT VỚI LỚP MÀNG BITMUT
TRÊN ĐIỆN CỰC PASTE NANO CACBON**

Đến tòa soạn 25 – 5 – 2015

Cao Văn Hoàng

Khoa Hóa học trường Đại học Sư phạm, ĐH Thái Nguyên

Dương Thị Tú Anh

Khoa hóa trường Đại học Quy Nhơn;

SUMMARY

**STUDY ON DETERMINATION OF ZINC TRACE BY ANODIC STRIPPING
VOLTAMMETRY WITH BISMUTH FILM ON PASTE NANO CARBON ELECTRODE**

A bismuth film plated in situ at a nano carbon paste support was tested as a novel. This new electrode was used for determination of zinc (Zn) traces in an acetate buffer (pH = 4.5). The metal ions and bismuth were simultaneously deposited by reduction at E_{dep} -1.4V. Interference of the factors such as supporting electrolytes, Bi^{3+} concentration, deposition potential (E_{dep}), deposition time (t_{dep}), sensitivity, limit of detection (LOD) on stripping of tin were investigated. Under suitable conditions (buffer acetate pH = 4.5, deposition at -1.4V for 120s), the 3σ detection limit is 0.5ppb for Zn^{2+} ($R = 0,994$). Finally, BiF/NCPE's were successfully applied to the determination of Zn in the seawater samples.

1. MỞ ĐẦU

Lớp vỏ trái đất chứa khoảng 0,012% kẽm (tính theo khối lượng), tồn tại chủ yếu trong khoáng vật, dưới dạng hợp chất với lưu huỳnh. Hàm lượng kẽm trong đất dao động từ 10-300 mg/kg, nồng độ trung bình trong nước ngọt 1-10 g/L, trong nước ngầm ít khi vượt quá 50 μ g/L [1].

Kẽm từ nước thải của quá trình sản xuất thâm nhập vào nguồn nước mặt. Nước thải

sinh hoạt chứa 0,1-1 mg/L. Một số thực vật và động vật có khả năng tích tụ kẽm, nó gây độc đối với rong tảo biển ở nồng độ thấp 0,1-1 g/L.[1]

Kẽm là một nguyên tố vi lượng có mặt trong thành phần của trên 70 enzym trong cơ thể người. Nó có vai trò quan trọng trong quá trình tổng hợp protein, cấu tạo và hoạt động của màng sinh học cũng như hoạt động của các cơ quan cảm giác.

Đối với người trưởng thành, lượng kẽm có trong cơ thể vào khoảng 2 g. Các enzym chứa kẽm tồn tại trong hầu hết ở các bộ phận của cơ thể. Kẽm có chủ yếu trong 2 loại enzym là cacboxylpeptidaza A và cacboanhidraza có tác dụng xúc tác cho phản ứng thủy phân liên kết peptit trong phân tử protein.

Kẽm với nồng độ cao sẽ có ảnh hưởng đến sự phát triển bình thường của cơ thể, liều lượng tối đa cho phép đối với người là 1 mg/kg thể trọng. Mức cho phép trong nước uống theo TCVN là 1 mg/L.

Trong các công trình đã được công bố [2, 3...], phương pháp Von-Ampe hòa tan anot được sử dụng chủ yếu để xác định hàm lượng các kim loại trong các đối tượng môi trường, sinh hóa, nước, đất..., Phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ có độ nhạy và độ chọn lọc cao, giới hạn phát hiện thấp nhưng đối tượng áp dụng hẹp, chủ yếu để xác định hàm lượng kim loại trong nước tự nhiên. Hầu hết các nghiên cứu đều sử dụng điện cực giọt treo thủy ngân (HDME) [7, 9] hoặc màng mỏng thủy ngân (MFE). Tuy nhiên do độc tính cao của thủy ngân, nên điện cực thủy ngân không thích hợp cho phân tích tại hiện trường. Do đó xu hướng hiện nay trên thế giới các nhà khoa học cố tìm kiếm những vật liệu mới để thay thế thủy ngân dùng làm điện cực làm việc [4, 5, 6, 8, 10, 11]. Wang.J (Đại học Chicago, Mỹ) [11] đã thành công trong quá trình chế tạo ra điện cực màng bitmut trên điện cực nền glassy cacbon, ứng dụng để xác định Pb, Cd, Zn, Cu, Co, Ni trong các đối tượng môi trường. Economou [10] cũng ứng dụng điện cực màng bitmut để xác định hàm lượng Ni và Co. Hutton [6] và Trần

Chương Huyền [5] cũng đã nghiên cứu điện cực Bi phân tích vết các chất bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan. Hoàng Thái Long và cộng sự đã nghiên cứu phát triển điện cực màng Au ex situ hoạt hóa để xác định lượng vết As^{III} thu được những kết quả khả quan [8].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu loại điện cực mới màng bitmut trên nền điện cực paste nano cacbon (BiF/NCPE) để xác định lượng vết kẽm (Zn) trong mẫu nước biển.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

2.1.1. Thiết bị và dụng cụ

Hệ thống thiết bị phân tích cực phổ Metrohm 663 VA Stand Computrace (Metrohm, Thụy Sĩ) gồm máy đo, bình điện phân và các điện cực gồm: điện cực làm việc là điện cực BiF/NCPE ($d = 3,0 \pm 0,1\text{mm}$), điện cực so sánh Ag/AgCl/ KCl 3M và điện cực phụ trợ Pt.

- Máy siêu âm

-Cân phân tích AB204-S ($\pm 0,1\text{mg}$) (Mettler Toledo, Thụy Sĩ). Máy cất nước hai lần Aquatron (Bibbly Sterilin, Anh). Thiết bị lọc nước siêu sạch EASY pure RF (Barnstead, Mỹ). Micropipet các loại: $0,5 \div 10\mu\text{L}$; $10 \div 100\mu\text{L}$; $100 \div 1000\mu\text{L}$. Các dụng cụ thủy tinh: bình định mức, buret, pipet, cốc thủy tinh loại nhỏ,...

2.1.2. Hóa chất

- Dầu Nujol (Mỹ); tricarizyl photphat (Mỹ); polimetyl siloxane (Nhật)

- NaCH₃COO (Merck); CH₃COOH (Merck); Cacbon nano (Nhật); KCl, KBr, KSCN (Merck); các dung dịch làm việc của các kim loại Bi³⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺,

In^{3+} ...được pha từ dung dịch chuẩn gốc có nồng độ 1000ppm sử dụng cho AAS.

- Nước cất sử dụng là nước cất hai lần đã được lọc qua thiết bị lọc nước siêu sạch ($\Phi = 0,2\mu\text{m}$).

- Dung dịch đệm axetat 0,1M ($\text{pH} = 4,5$) được pha từ hỗn hợp dung dịch NaCH_3COO 1M và CH_3COOH 1M.

- Dung dịch muối KCl 0,1M, KBr 0,1M, KSCN 0,1M, được pha loãng từ các dung dịch KCl 1M, KBr 1M, KSCN 1M.

2.2. Chuẩn bị điện cực làm việc (WE)

2.2.1. Chuẩn bị điện cực nền(NCPE)

Điện cực nền được chế tạo bằng cách nhồi bột nhão nano cacbon với dung dịch tricrizyl photphat theo tỉ lệ khối lượng 6: 4 vào ống teflon dài 52mm, đường kính trong ($3 \pm 0,1\text{mm}$), phần trên có gắn dây kim loại để kết nối vào thiết bị như một điện cực làm việc.

2.2.2. Tạo màng bitmut trên bề mặt điện cực nền paste nano cacbon (BiF/NCPE)

Màng bitmut có thể được tạo ra theo kiểu in situ hoặc ex situ: Kiểu ex situ bằng cách điện phân dung dịch Bi^{3+} có nồng độ thích hợp ở thế và thời gian xác định với điện cực paste nano cacbon (NCPE) quay với tốc độ không đổi. Sau đó rửa WE cẩn thận bằng nước cất rồi nhúng WE vào dung dịch nghiên cứu; Kiểu in situ bằng cách điện phân đồng thời dung dịch Bi^{3+} với dung dịch nghiên cứu. Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu theo kiểu in situ.

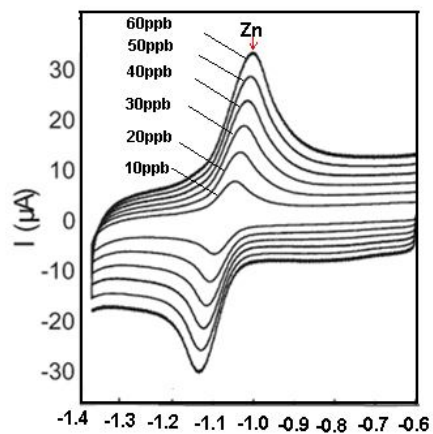
2.3. Tiến trình phân tích

Lấy 10ml dung dịch nghiên cứu chứa Zn^{2+} trong nền đệm axetat 0,1M ($\text{pH} = 4,5$) vào bình điện phân của thiết bị phân tích. Nhúng hệ điện cực vào dung dịch, điện phân làm giàu ở thế -1,4V trong thời gian

120s, quay điện cực với tốc độ 2000 rpm. Khi kết thúc giai đoạn điện phân làm giàu ngừng quay điện cực để dung dịch yên tĩnh trong vòng 15s, sau đó quét thế theo chiều dương từ -1,4V đến +0,3V ghi đo phổ đồ Von-Ampe hòa tan xung vi phân của Zn, tốc độ quét thế 30mV/s, biên độ xung $U_{\text{ampl}} = 50\text{mV}$, bề rộng xung $t_{\text{step}} = 0,3\text{s}$, bước thế $U_{\text{step}} = 6\text{mV}$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đường Von-Ampe vòng của kẽm ở các nồng độ khác nhau



Hình 1. Đường Von-Ampe vòng của kẽm ở các nồng độ khác nhau ĐKTN: $[\text{Zn}^{2+}]$ từ 10ppb ÷ 60ppb ; $[\text{Bi}^{III}] = 400\text{ppb}$;

$E_{\text{dep}} = -1,4\text{V}$; $t_{\text{dep}} = 30\text{s}$; $v = 100\text{mV/s}$;

$E_{\text{range}} = -1,4 \div -0,6\text{V}$; $\omega = 2000\text{ vòng/phút}$.

Qua kết quả thu được ở hình 1 cho thấy khi tăng nồng độ kẽm theo tỉ lệ tuyến tính thì I_p cũng tăng tuyến tính. Đồng thời phổ đồ thu được tuyến tính thuận nghịch cả khi quét theo chiều anot và catot. Điều này chứng tỏ hoạt tính điện hóa của Zn^{2+} trên BiF/NCPE là rất tốt.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ Bi^{3+}

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Bi^{3+} trong khoảng nồng độ (0,0 - 400ppb) đến I_p của Zn^{2+} thì ta thu được kết quả là: $[\text{Bi}^{3+}] =$

200ppb là thích hợp vì I_p (Zn) đạt được giá trị lớn nhất và độ lặp lại tốt nhất.

3.3. Ảnh hưởng của tốc độ quay điện cực làm việc (ω) và tốc độ quét thế (v)

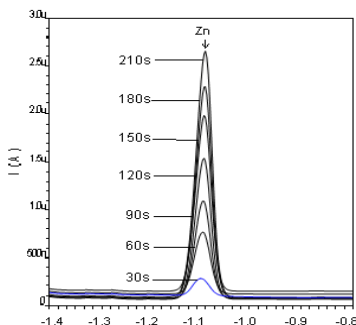
Khảo sát tốc độ quay điện cực trong khoảng (0,0- 3000 rpm). Kết quả cho thấy tốc độ quay điện cực $\omega = 2000$ rpm thì dòng đỉnh hòa tan I_p của Zn lớn nhất, nếu tốc độ quay điện cực lớn hơn 2000 rpm thì có thể làm bong lớp nano cacbon ở bề mặt điện cực làm giảm tín hiệu phổ đồ I_p của Zn. Do vậy $\omega = 2000$ rpm được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

Khảo sát tốc độ quét thế từ 0-300mV/s cho thấy tốc độ quét $v = 100$ mV/s cho giá trị I_p của Zn tốt nhất.

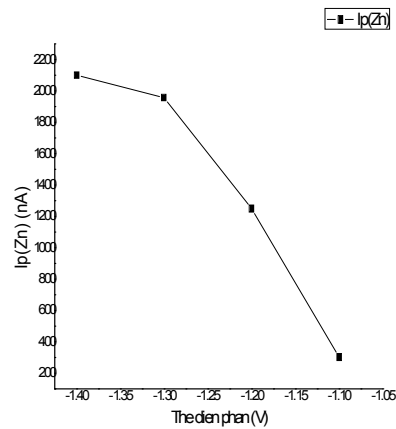
3.4. Ảnh hưởng của thế điện phân (E_{dep}) và thời gian điện phân làm giàu (t_{dep})

Khi tăng thế điện phân làm giàu từ -1,1V đến -1,4V thì dòng đỉnh hòa tan của Zn tăng tuyến tính (hình 2.b). Do đó $E_{dep} = -1,4$ V được chọn cho nghiên cứu tiếp theo.

Kết quả thí nghiệm ở hình (2.a) cho thấy, trong khoảng thời gian điện phân làm giàu 30 ÷ 210s thì I_p của Zn tăng tuyến tính. Tuy nhiên để rút ngắn thời gian phân tích chúng tôi lựa chọn $t_{dep} = 120$ s cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 2. a. Thời gian điện phân làm giàu



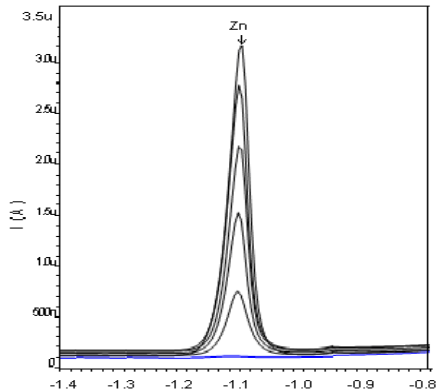
Hình 2.b. Thế điện phân làm giàu

3.5. Ảnh hưởng của các ion cản trở

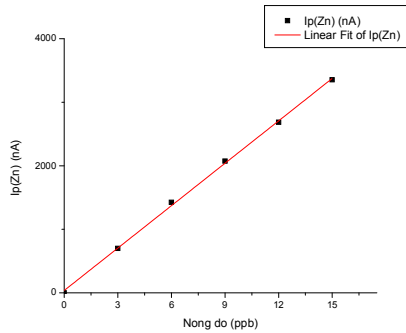
Để nghiên cứu sự có mặt của một số ion có khả năng gây cản trở đến tín hiệu I_p của Zn, chúng tôi tiến hành nghiên cứu một số ion thường đi kèm với Zn trong môi trường nước biển là ion Pb, Cd, Cu, Ni, Co, Fe.

Qua kết quả nghiên cứu cho thấy chỉ có ion Cu^{2+} khi hàm lượng lớn hơn 50 lần hàm lượng của ion Zn^{2+} thì gây ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan của kẽm. Để hạn chế sự ảnh hưởng của Cu đối với tín hiệu hòa tan của Zn chúng tôi thu hẹp khoảng điện hoạt từ -1,4V đến -0,8V. Sự có mặt của ion Cu^{2+} sẽ không ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan của Zn. Các cation Pb^{2+} , Cd^{2+} nồng độ lớn hơn 100 lần thì I_p của Zn giảm khoảng từ (20,3% -31,6%). Tuy nhiên trong nước biển thành phần của Cd và Pb bé hơn rất nhiều so với Zn, nên sự ảnh hưởng của Cd và Pb đến tín hiệu I_p của Zn là không đáng kể. Các cation Ni, Co, Fe thì lớn hơn 500 lần có thể làm giảm tín hiệu I_p của Zn khoảng 10,3%.

3.6. Khoảng tuyến tính, độ lặp lại và giới hạn phát hiện của phép đo



Hình 3.a. Phổ đồ ghi đo dòng pic của Zn



Hình 3.b. Đồ thị đường chuẩn của Zn trong khoảng nồng độ (0-15ppb)

3.7. Phân tích mẫu nước biển

Áp dụng phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực BiF/NCPE với các điều kiện thí nghiệm thích hợp đã xác lập được để phân tích trong mẫu nước biển ở Bình Định.

Bảng 1. Kết quả hàm lượng của ion kẽm phân tích ở các khu vực khác nhau ở vùng biển tỉnh Bình Định

Thứ tự	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng Zn (ppb) theo phương pháp ASV sử dụng điện cực BiF/NCPE	Hàm lượng Zn (ppb) theo phương pháp ICP-SM
1	Cảng biển Quy Nhơn	12,30 ± 0,22	13,42 ± 0,30
2	Bãi tắm Hoàng Hậu	7,21 ± 0,33	8,23 ± 0,42
3	Khu vực Cầu Hà Thanh	10,45 ± 0,38	12,32 ± 0,24
4	Khu vực Hòn Khô	5,67 ± 0,24	5,69 ± 0,25
5	Xã Nhơn Lý	5,89 ± 0,41	6,02 ± 0,56
6	Xã Cát Hải	11,40 ± 0,25	11,34 ± 0,34

Các mẫu nước được lấy tại các địa điểm khác nhau ở vùng biển tỉnh Bình Định bằng các dụng cụ lấy mẫu chuyên dụng. Mẫu sau khi lấy được xử lý sơ bộ bằng dung dịch axit HNO₃ 20%. Sau đó được bảo quản ở nhiệt độ 4-10⁰C, mang về phòng phân tích và xử lý lọc qua siêu lọc có kích thước cỡ 0,45 μm và dịch lọc thu được đem chiếu qua UV, sau đó phân tích trên hệ thiết bị phân tích cực phổ 663 VA Metrohm.

Kết quả phân tích mẫu nước biển ở các địa điểm khác nhau ở khu vực biển tỉnh Bình Định cho thấy hàm lượng của Zn ở khu vực Cảng biển Quy Nhơn là cao nhất (12,30 ± 0,22) và thấp nhất là ở khu vực Hòn Khô (5,67 ± 0,24). Hàm lượng Zn ở vùng cảng biển Quy Nhơn lớn hơn so với các địa điểm khác là do ở khu vực này hằng ngày có sự lưu thông của tàu cá ngư dân và các tàu lớn chở hàng hóa của các nước đã thải ra môi trường một lượng Zn và phân tán trong nước biển. Nên ở vùng biển này hàm lượng Zn cao hơn so với các khu vực khác.

4. KẾT LUẬN

Qua kết quả phân tích ở bảng 1 cho thấy khi phân tích bằng phương pháp ASV trên điện cực BiF/NCPE's với phương pháp ICP/MS cho thấy sự sai khác giữa 2 phương pháp là không đáng kể. Cho nên có thể sử dụng phương pháp ASV trên điện cực BiF/NCPE's để xác định hàm lượng Zn trong mẫu nước biển ở Bình Định nói riêng và các mẫu nước nói chung.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Huy Bá (2006), *Độc học môi trường*, Nxb ĐHQG TP. Hồ Chí Minh.
- [2]. Bobrowski.Andrzej (2007) "Carbon paste electrode plated with lead film. Voltammetric characteristics and application in Adsorptive Stripping" *Electroanalysis* 20, No.1 pp 61-67.
- [3]. Cao Văn Hoàng, Trịnh Xuân Giản, Trịnh Anh Đức, Từ Vọng Nghi, Nguyễn Văn Hợp, Bùi Tuấn Minh, Nguyễn Thị Liễu (2010), *Xác định siêu vết Chì trong nước tự nhiên bằng phương pháp Von – Ampe hòa tan anot sử dụng điện cực nano cacbon paste biến tính*, tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học – tập 15, số 4, trang 75 -81.
- [4]. Cao Văn Hoàng, Trịnh Xuân Giản, Trịnh Anh Đức, Tống Thị Thanh Thủy, Từ Vọng Nghi, Nguyễn Văn Hợp, Dương Tú Anh, Nguyễn Thị Liễu(2010), *nghiên cứu phát triển điện cực nano cacbon paste được phủ lớp màng Bismut để xác định lượng vết In^{III} và Pb^{II} bằng phương pháp von – ampe hòa tan anot*, tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học – tập 15, số 4, trang 82 -87.
- [5]. Trần Chương Huyền, Lê Thị Hương Giang, Hoàng Tuệ Trang, (2005)“Điện cực Bi và khả năng ứng dụng trong phân tích lượng vết bằng phương pháp von-ampe hoà tan”, *Tuyển tập công trình khoa học tham gia Hội nghị khoa học phân tích hóa, lý và sinh học Việt Nam lần thứ hai*, tr. 215-221.
- [6]. Hutton E.A., Hocevar S.B., Ogorevc B. (2005)“Ex situ preparation of bismuth film microelectrode for use in electrochemical stripping microanalysis”, *Analytica Chimica Acta* 537, pp. 285-292.
- [7]. Jiang YN, Luo HQ, Li NB,(2006) Determination of copper(II) by anodic stripping voltammetry at a 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol self-assembled monolayer-based gold electrode, *Anal Sci.*22(8):1079-83.
- [8]. Hoàng Thái Long, Nguyễn Văn Hợp, Từ Vọng Nghi, Hoàng Thọ Tín,(2005) " Nghiên cứu phát triển điện cực màng Au ex situ hoạt hóa để xác định lượng vết As^{III} bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot ". *Hội nghị khoa học phân tích hóa, lý và sinh học Việt Nam lần thứ hai*, pp 255-259.
- [9]. M. Lucia A.M. Campos,Constant M.G. van den Berg,(1994) *Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldoxime*, *Analytica Chimica Acta*, **284**, 481-496.
- [10]. Morfobos M., Economou A., Voulgaropoulos A., (2004) “Simultaneous determination of nickel(II) and cobalt(II) by square wave adsorptive stripping voltammetry on a rotating-disc bismuth-film electrode”, *Analytica Chimica Acta* 519, pp. 57-64.
- [11]. Wang J., Lu J., Hocevar S.B. and Farias P.A.M., Ogorevc B., (2000) “Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry”, *Anal. Chem.* 72, pp. 3218-3222.