

NGHIÊN CỨU TƯƠNG QUAN ĐỘNG ĐỘNG HỌC KHỬ CÁC DẪN XUẤT DDT VỚI NỒNG ĐỘ VÀ TỐC ĐỘ QUÉT TRONG PHƯƠNG PHÁP CV

Đến tòa soạn 12 - 07 - 2016

Trần Quang Thiện

Trường ĐHSP Hà Nội 2 – Xuân Hòa, Phúc Yên, Vĩnh Phúc

Lê Xuân Quế

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới – Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

SUMMARY

STUDYING KINETIC CURRENTS CORRELATION OF DDT DERIVATIVES REDUCTION WITH THE CONCENTRATION AND SCAN RATE IN CV TECHNIQUE

DDT is a persistent organic pollutants (POPs), having harmful effects to human health and the environment. Decomposition of DDT derivatives by electrochemical methods has been studied and presented in the previous articles. In this study, reduction kinetics of DDT derivatives was studied under the concentration influence and CV scan rate. On the cathodic branch of the polarized CV curve 4 reduction reactions of DDT derivatives are appeared. Kinetic current of these reactions are proportional to the square of the concentration of DDT of type $J = k_C C^{0.5} + J_{CO}$. The characteristic currents of the reduction reaction is dependent on the square root of CV polarization scan rate that $J = k_V v^{0.5} + J_{v0}$. The equation is found with good high correlations and reliability.

Keywords: insecticides, DDT, Electrochemical reduction, Cyclic Voltammetry (CV), Reaction Potential and Current

1. MỞ ĐẦU

Như đã biết, DDT là thuốc trừ sâu, được sử dụng khá phổ biến, nhưng rất độc hại và nguy hiểm cho môi trường và sức khỏe con người [1-6]. Mặc dù ngày nay chất này đã bị cấm sử dụng, nhưng nhiều nước vẫn cân nhắc làm thuốc diệt muỗi phòng chống sốt rét [1, 6].

Sự tồn dư của họ DDT là rất dai dẳng [5]. Hiện còn nhiều điểm nóng kho chứa DDT hàng chục năm qua chưa được xử lý [1]. Mặc dù có nhiều phương pháp phân hủy

DDT đã được nghiên cứu đề xuất, trong số đó phương pháp được áp dụng chủ yếu vẫn là chôn lấp hay nung đốt trong lò xi măng [1-4]. Nhược điểm chính của hai phương pháp này theo trình tự là sự không chắc chắn do rủi ro chôn lấp hiện hữu và giá đốt 1 tấn đất ô nhiễm DDT là quá đắt [1-4].

Nghiên cứu khử điện hóa dẫn xuất DDT được nhiều tác giả quan tâm. Sử dụng các phương pháp điện hóa phân hủy DDT nói riêng và hợp chất POP nói chung đang được tiến hành nghiên cứu [7-12]. Đặc biệt, theo Cailyn M. McGuire và các cộng sự [12], quá trình khử điện hóa DDT trên điện cực bạc trong dung dịch DMF chứa TMABF₄ 0,05M là không thuận nghịch, với 5 phản ứng dẫn xuất của DDT. 5 điện thế tương ứng là -1,02; -1,17; -1,37; -1,60 và -1,80 V. Kết quả này được xác định tương tự khi tiến hành quét trên điện cực thủy tinh cacbon (trừ điện thế pic tại -1,02V). Đồng thời, trên phổ CV với phản ứng khử dẫn xuất DDT xuất hiện các pic đặc trưng của các chất DDMU (-1,28; -1,60; -1,82V), PVB (-1,61; -1,82), DPE (-1,78V). Các điện thế này tương ứng với quá trình khử clo trong liên kết C – Cl [12]. Các liên kết giữa cacbon với clo được dễ dàng hơn trong dung môi DMF cũng như trong DMSO và CH₃CN. Điện thế cho quá trình tách clo trong liên kết C-Cl vòng thơm nằm trong khoảng điện thế gần -1,62V. Sản phẩm cuối cùng của quá trình được xác định là EBB cho quá trình khử hóa DDT. Các kết quả tương tự cũng được tìm thấy trong nhiều tài liệu khác [10-12].

Với hệ dung môi thông dụng thân thiện môi trường như etanol, CaCl₂, quá trình khử hóa DDT đã được nghiên cứu bằng phân cực vòng tuần hoàn đa chu kỳ CV và đã có một số kết quả [13, 14]. Trong bài báo này, thông số phản ứng điện hóa đặc trưng của phản ứng khử dẫn xuất DDT, như thế nhiệt động học và dòng động học, được xác định và được khảo sát trong mối tương quan của chúng với nồng độ và vận tốc quét CV.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trong các báo cáo trước, chúng tôi đã giới thiệu chi tiết điều kiện và các bước thực nghiệm khử điện hóa dẫn xuất DDT bằng kỹ thuật CV [13, 14]. Sau đây là một số nét chính.

Các hóa chất sau đây được sử dụng mà không cần xử lý thêm 4,4 – (2,2,2 – trichloroethan – 1,1 – diyl) bis (chlorobenzen) (DDT, 98%) và CaCl₂ 99,9% (công ty hóa chất Aldrich), còn C₂H₅OH 99,7% (Trung Quốc).

Hệ ba điện cực truyền thống với điện cực làm việc là thép không gỉ 316L 0,2 cm², ngâm 5 phút trong NaOH 1M ở 50°C trước khi sử dụng.

Phân cực điện hóa được đo trên máy Autolab với phần mềm NOVA 9.1 (hình 1).



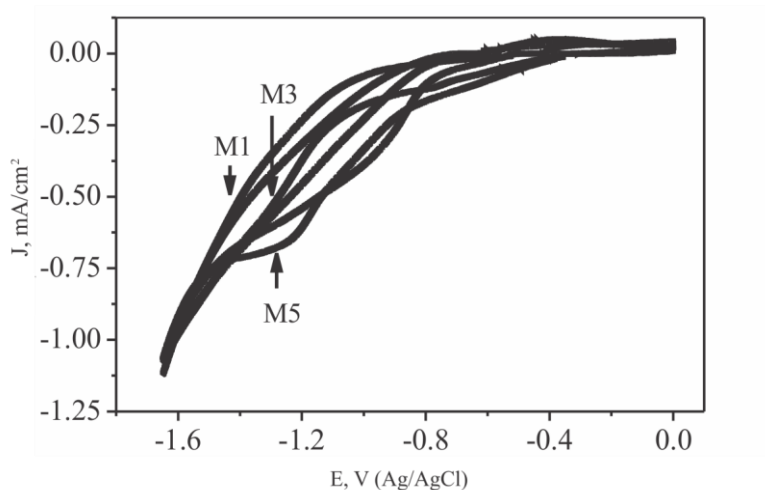
Hình 1. Hệ đo điện hóa Autolab.

Các dung dịch đo được sục khí nitơ đuổi ôxy 45 phút. Tốc độ quét CV trong khoảng từ 5mV/s đến 15mV/s.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

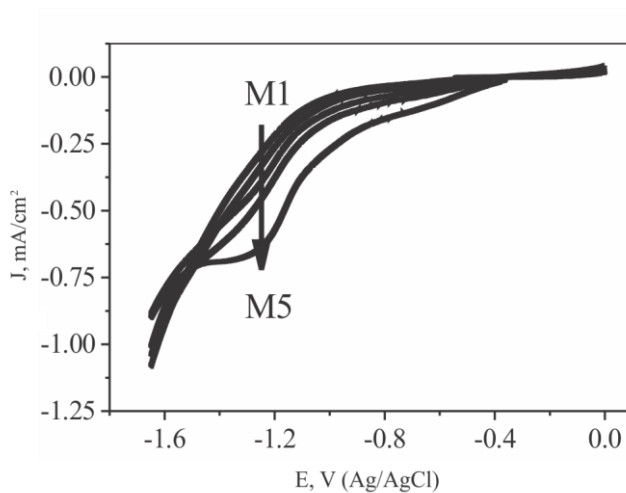
3.2. Ảnh hưởng của nồng độ DDT

Kết quả đo phân cực CV với nồng độ DDT khác nhau được giới thiệu hình 2.



Hình 2. Phổ CV chu kỳ 1 mẫu M1, M3, M5.

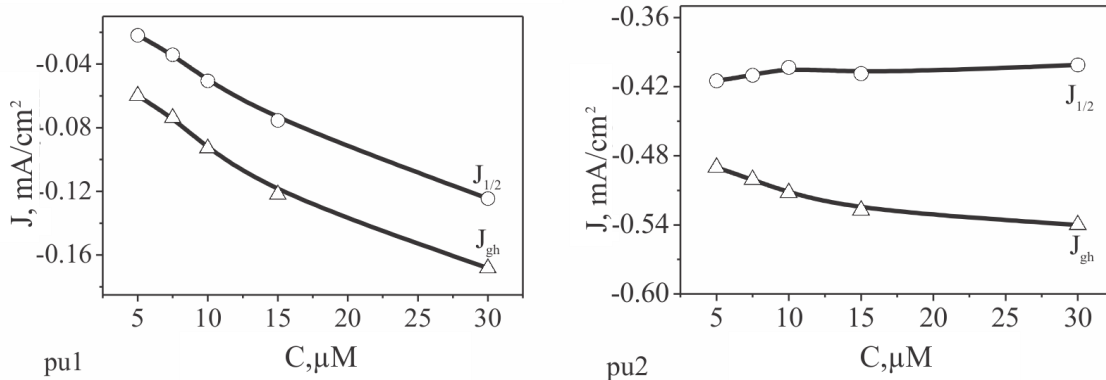
Tăng nồng độ ban đầu của DDT thì mật độ dòng catôt và anot đều tăng theo. Đặc biệt, với mẫu M1 ứng với nồng độ DDT 0,005mM (M1) các phản ứng điện hóa đối với quá trình khử hóa DDT không rõ ràng. Đến nồng độ DDT 0,01mM (M3) đã có phản ứng diễn ra, tuy nhiên đến nồng độ DDT 0,03 (M5) đã thể hiện rõ trên phổ CV. Kết quả này còn được chỉ rõ hơn trên đường catôt (hình 3) với các nồng độ DDT khác nhau.



Hình 3. Đường catôt phổ CV chu kì 1.

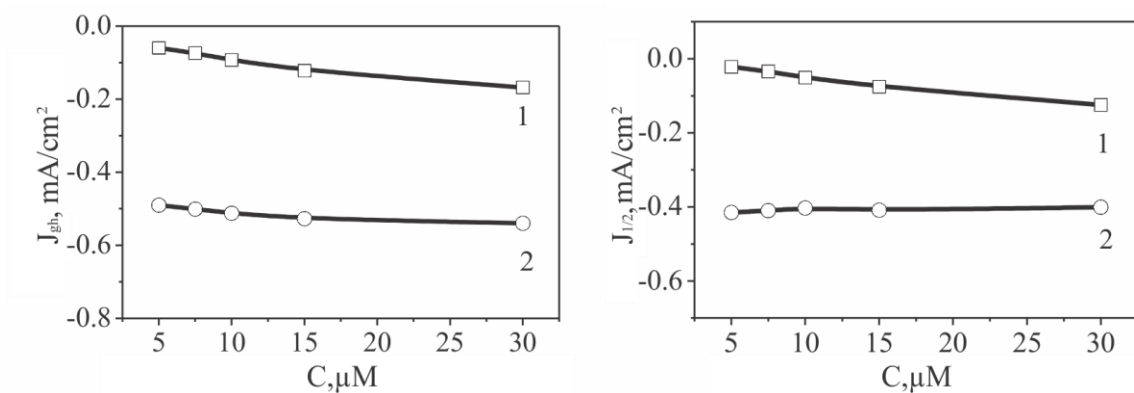
Bằng kỹ thuật vi phân dJ/dE [8] đã xác định được 2 phản ứng khử dẫn xuất DDT, mỗi phản ứng đều xác định được thế phản ứng E_{pu} và thế bán sóng $E_{1/2}$, đồng thời dòng động học tương ứng $J_{1/2}$ và dòng tới hạn J_{gh} . Các thông số dòng động học được khảo sát cho từng phản ứng dưới tác động của nồng độ DDT ban đầu và của vận tốc quét CV.

Sự phụ thuộc của dòng động học của từng phản ứng 1 và 2 vào nồng độ được giới thiệu trong hình 4.



Hình 4. Sự phụ thuộc của dòng động học ($J_{1/2}$, J_{gh}) vào nồng độ DDT, phản ứng 1 và 2.

Nồng độ DDT tác động mạnh tới dòng động học, dòng bán sóng $J_{1/2}$ và dòng tới hạn J_{gh} tăng mạnh khi nồng độ của DDT tăng, hình 4. So sánh hai phản ứng với nhau cho thấy phản ứng 1 xảy ra ở giá trị catôt thấp, và có dòng catôt nhỏ, hình 5.



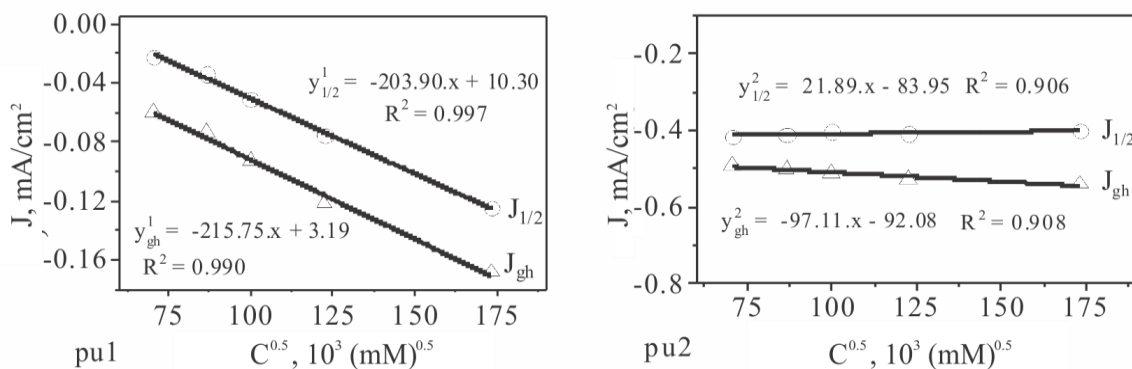
Hình 5. So sánh dòng động học hai phản ứng 1 và 2, dưới tác động của nồng độ DDT.

Về động học, một số tác giả giả thiết rằng J phụ thuộc tuyến tính vào căn bậc hai của nồng độ DDT theo công thức:

$$J = k_c C^{0.5} + J_{C0}$$

Trong đó k_c là hệ số, J_{C0} là dòng tại $C = 0$. Mối tương quan $J - C$ này, đối với mỗi phản ứng 1 và 2, được giới thiệu trong hình 6.

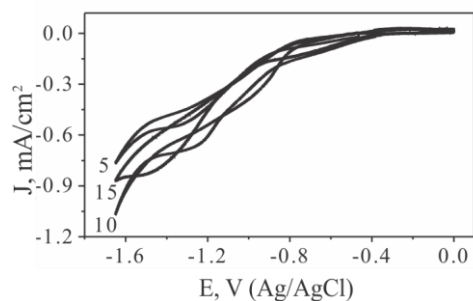
Dòng bán sóng phụ thuộc theo $C^{0.5}$ theo phương trình $y = -203,9.x + 10,3$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,997$, dòng tới hạn có sự phụ thuộc theo phương trình $y = -215,75.x + 3,19$ với hệ số tương quan tương ứng là $R^2 = 0,9902$. Đối với phản ứng 2 cũng có kết quả tương tự, hình 6. Kết quả này phù hợp với [8], và cho thấy phương pháp xác định các thông số động học sử dụng kỹ thuật vi phân đường CV là chính xác.



Hình 6. Tương quan tuyến tính dòng động học J và căn bậc hai của nồng độ $C^{0.5}$, phản ứng 1 và 2.

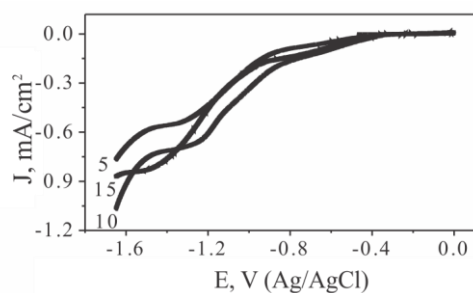
3.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét

Phổ CV với tốc độ quét khác nhau được giới thiệu trên hình 7.



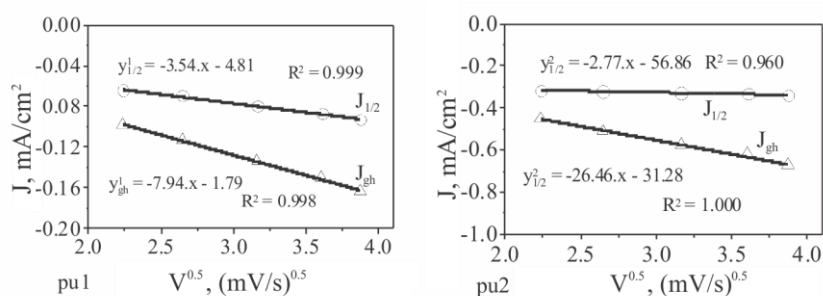
Hình 7. Phổ CV chu kỳ 1 với tốc độ quét khác nhau (mV/s – ghi trong đồ thị).

Tốc độ quét 5 mV/s có mật độ dòng thấp nhất. Việc xác định các dòng động học của các phản ứng khử dẫn xuất DDT được xác định trên nhánh catốt, hình 8 giới thiệu nhánh catốt chu kỳ c1.



Hình 8. Nhánh catốt phổ CV chu kỳ c1, mẫu M5, tốc độ quét khác nhau ghi trên đồ thị.

Theo lý thuyết phương pháp CV, dòng đặc trưng của phản ứng phụ thuộc tuyến tính vào căn bậc hai của tốc độ quét thể phân cực v mV/s [15]. Kết quả thực nghiệm được giới thiệu trong hình 9.



Hình 9. Sự phụ thuộc dòng động học phản ứng J vào $v^{0.5}$.

Đối với phản ứng 1, dòng bán sóng có sự phụ thuộc theo phương trình $y = -3,54.x - 4,81$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,999$, dòng tới hạn có sự phụ thuộc theo phương trình $y = -7,94.x - 1,79$ với hệ số tương quan tương ứng là $R^2 = 0,998$. Đối với phản ứng 2, dòng bán sóng có sự phụ thuộc theo phương trình $y = -2,77.x - 56,86$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,960$, dòng tới hạn có sự phụ thuộc theo phương trình $y = -26,46.x - 31,28$ với hệ số tương quan tương ứng là $R^2 = 1,000$. Như vậy số liệu thực nghiệm thu được phù hợp với lý thuyết của phân cực volt – ampe CV [15], và do đó thêm một lần nữa khẳng định độ tin cậy cao của phép đo cũng như xử lý số liệu.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy, bằng kỹ thuật vi phân cho phép xác định chính xác và tin cậy hơn các đại lượng hóa lý – nhiệt động học và động học – của một hay nhiều phản ứng điện hóa trên đường cong phân cực CV. Việc xác định chính xác dòng động học J của phản ứng điện hóa cho phép nghiên cứu quá trình xảy dưới tác động của nồng độ chất phản ứng và tốc độ quét thế phân cực. Dòng động học phụ thuộc tuyến tính vào căn bậc hai của nồng độ theo dạng $J = k_c C^{0,5} + J_{C0}$, và phù hợp với lý thuyết phân cực volt – ampe CV là phụ thuộc tuyến tính vào căn bậc hai của vận tốc quét thế dạng $J = k_v v^{0,5} + J_{v0}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Tài nguyên – Môi trường (2015), *Báo cáo tổng kết dự án Ứng dụng công nghệ không đốt trong xử lý đất nhiễm hóa chất bảo vệ thực vật POP tồn lưu*.
2. Dương Quang Huân, Lê Xuân Quế và đồng tác giả khác (2013), *Báo cáo khoa học "Xử lý đất ô nhiễm thuốc BVTV khó phân hủy - POP"*, ĐHSP Hà Nội 2.
3. Nguyễn Quang Hợp, Lê Thị Thùy Dương, Phan Thị Ngát, Dương Quang Huân, Nguyễn Văn Bằng, Lê Xuân Quế (2013), *Nghiên cứu tách thuốc bảo vệ thực vật khó phân hủy (POP) tồn dư trong đất bằng phương pháp chiết nước với phụ gia QH1*, Tạp chí Hóa học, T.51 (6ABC), tr.445-448.
4. Nguyễn Quang Hợp, Trần Quang Thiện, Dương Quang Huân, Nguyễn Văn Bằng, Lê Xuân Quế, (2015), *Nghiên cứu tách thuốc bảo vệ thực vật khó phân hủy (POP) tồn dư trong đất bằng phương pháp chiết nước với phụ gia QH2*, Tạp chí Hóa học, T.53, số 4E1.
5. Công ước Stockholm (2001), *Về các hợp chất hữu cơ khó phân hủy (POP)*.
6. Vũ Đức Toàn (2008), *Đánh giá ô nhiễm và biến đổi DDT trong đất tại Hà Nội*.
7. A.A. Peverly, J.A. Karty, D.G. Peters (2013), *Electrochemical reduction of (1R,2r,3S,4R,5r,6S) - hexachlorocyclohexane (Lindane) at silver cathodes in organic and aqueous-organic media*, Journal of Electroanalytical Chemistry **692**, 66.
8. A.A. Isse, S. Gottardello, C. Durante, A. Gennaro (2008), *Dissociative electron transfer to organic halides: Electrocatalysis at metal cathodes*, Physical Chemistry Chemical Physics **10**, 2409.
9. A.A. Isse, G. Sandonà, C. Durante, A. Gennaro (2009), *Voltammetric investigation of the dissociative electron transfer to polychloromethanes at catalytic and noncatalytic electrodes*, Electrochimica Acta **54**, 3235.
10. M.P. Foley, P. Du, K.J. Griffith, J.A. Karty, M.S. Mubarak, K. Raghavachari, D.G. Peters (2010), *Electrochemistry of substituted salen complexes of nickel(II): Nickel(I)-catalyzed reduction of alkyl and acetylenic halides*, Journal of Electroanalytical Chemistry **647**, 194.
11. P. Vanalabhpatana, D.G. Peters (2005), *Catalytic reduction of 1,6-dihaloethanes by nickel(I) salen electrogenerated at glassy carbon cathodes in dimethylformamide*, Journal of The Electrochemical Society **152**, E222.
12. Caitlyn M. McGuire, Dennis G. Peters (2014), *Electrochemical dechlorination of 4,4'-(2,2,2-trichloroethane-1,1-diyl)bis(chlorobenzene) (DDT) at silver cathodes*, Electrochimica Acta **137**, 423–430.
13. Trần Quang Thiện, Lê Xuân Quế (2016), *Nghiên cứu khử phân hủy DDT bằng phân cực điện hóa*, Tạp chí Hóa học (chờ đăng).
14. Trần Quang Thiện, Nguyễn Quang Hợp, Lê Xuân Quế (2016), *Xác định thế và dòng động học của phản ứng khử DDT trên đường phân cực CV*, Tạp chí Phân tích Hóa, lý và sinh học, (chờ đăng).
15. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner (2001), *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*, ISBN: 978-0-471-04372-0, Wiley Ed. , New York.