XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT ĐỒNG (Cu) BẰNG PHƯỜNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN ANOT SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC PASTE GRAPHIT OXIT BIẾN TÍNH BẰNG Bi₂O₃

Đến tòa soạn 23-1-2017

Cao Văn Hoàng, Nguyễn Thị Diệu Cẩm

Khoa Hóa học, Trường Đai học Quy Nhơn

SUMARY

DETERMINATION OF TRACE COPPER (Cu) BY ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY USING Bi₂O₃-MODIFIED GRAPHITE OXITE PASTE ELECTRODE

Bi₂O₃-modified graphite oxide paste electrode (Bi₂O₃-GOPE) was manufactured and used for the determination of trace amounts of copper by differential pulse anodic stripping voltammetry method (DP-ASV). The stripping peak current (I_p) has a linear relationship with concentration in the range of 0,2 ppb to 12,3ppb of Cu(II) with a deposition time of 120s at deposition potential of -1,2V, in 0,1M acetate buffer (pH =4,5). The relative standard devition (RSD) for a solution containing 2ppb Cu (II) was 1,12% (n = 10), the 3 σ detection limit of 0,08ppb. The electrode applied to determination Cu(II)) in seawater sample in Binh Dinh.

Keywords. anodic stripping voltammetry, Bi₂O₃, Cu, Graphite oxide paste electrode.

1. MỞ ĐẦU

Đồng đóng vai trò quan trọng đối với nhiều loại thực vật và động vật. Đồng tác động đến nhiều chức năng cơ bản và là một phần cấu thành nên các enzym quan trọng trong cơ thể, tham gia vào các hoạt động sản xuất hồng cầu, sinh tổng hợp elastin và myelin, tổng hợp nhiều hoormon (catecholamin, tuyến giáp, corticoid...), tổng hợp nhiều sắc tố[1,2,3]...Do vậy đồng là một chất dinh dưỡng cần thiết cho cơ thể với hàm lượng rất nhỏ. Ở trẻ sơ sinh và đang bú mẹ thiếu đồng dẫn đến thiếu máu và thiếu bạch cầu trung tính. Trẻ em mắc bệnh suy nhược nhiệt đới gọi là Kwashiskor thì biểu hiện thiếu đồng là mất sắc tố ở lông tóc. Tuy nhiên với hàm lượng đồng vượt quá mức cho phép, đồng lại có thể gây ra một số ảnh hưởng đối với sức khỏe. Nhiễm độc đồng trong thời gian ngắn có thể gây ra một số rối loạn dạ dày và nôn mửa. Việc sử dụng nguồn nước có nồng độ đồng vượt quá giới han cho phép trong nhiều năm co thể gây ra những bênh gan, thân. Khi cơ thể người hấp thu một lương đồng khá lớn sẽ có biểu hiện bênh Wilson. Đây là bênh do đồng được tích đọng nhiều trong gan, não, dạ dày gây ra. Ngoài ra những người làm việc thường tiếp xúc với đồng dễ bị mắc bệnh ung thư phổi và bệnh đãng trí [2,4,5].. Phương pháp Von-Ampe hòa tan anot (ASV) là phương pháp có độ chính xác, đô nhay cao thường được sử dung để xác đinh lương vết các kim loai, trong đó có lượng vết của thiếc và chì. Điên cực thủy ngân như điên cực giọt thủy ngân treo (HMDE), điện cực màng thủy ngân (MFE) là những điện cực phổ biến và truyền thống để xác định lượng vết chì bằng ASV. Tuy nhiên Hg là nguyên tố có độc tính cao, ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người và môi trường, nên việc tìm kiếm điện cực mới thay thế điện cực Hg là rất cần thiết. Đã có nhiều công trình nghiên cứu tìm kiếm điên cực thay thế Hg như cacbon bitmut [4, 5, 6]. Trong hon hop bột nhão làm vật liệu điện cực paste carbon thì GO là một vật liệu mới đang rất được quan tâm sử dụng như là vật liêu thay thế bột graphit hoặc cacbon quang phổ,...GO có thể được trộn với dầu parafin, dầu silicon, chất lỏng ion,...[5, 6]. Theo hướng kể trên, chúng tôi đã nghiên cứu chế tao điên cực paste GO biến tính bằng Bi₂O₃ (Bi₂O₃-GOPE) sử dụng trong nghiên cứu và phân tích hàm lượng vết Cu trong mẫu nước biển ở Bình Đinh.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị - dụng cụ - Hóa chất

Máy cực phổ đa năng 797 VA Computrace do hãng Metrohm (Thụy Sĩ) sản xuất.

Cân phân tích 5 số TE 214S, sai số 0,1mg do hãng Sartorius (Đức) sản xuất; Các dụng cụ cối, chày mã não (Trung Quốc); dụng cụ thủy tinh, micropipet (Đức),...

Graphite (Nhật), dầu parafin (Nhật), Bi₂O₃ (Đức). Các dung dịch khác được pha chế từ hóa chất tinh khiết dùng phân tích của Merck và nước cất hai lần, siêu sạch.

2.2. Chuẩn bị điện cực làm việc

Cân chính xác 0,144 g GO cho vào trong cối mã não, thêm tiếp 0,0036 g Bi_2O_3 , 45 µl dầu parafin, trộn đều bằng chày mã não. Hỗn hợp vật liệu thu được đem sấy ở 105 0 C trong 2 giờ được hỗn hợp vật liệu nhão. Nhồi hỗn hợp nhão thu được vào ống teflon dài 52 mm, đường kính trong 3 mm, phần trên có gắn chốt kim loại có thể kết nối với máy cực phổ đa năng như một điện cực làm việc.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu được đo trên nhiễu xạ kế Bruker với ống phát tia X bằng Cu có bước sóng bằng 1,540 Å. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được xác định trên máy JEOL-JSM 5410. Các phổ đồ được ghi đo trên thiết bị điện hóa Metrohm 797VA computrace.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 3.1. Đặc trưng vật liệu

Trong bài báo này, GO được tổng hợp bằng phương pháp oxi hóa graphit bởi KMnO₄ trong môi trường H₂SO₄ đặc [7,8]. Để khảo sát tính chất, vật liệu GO được tiến hành đặc trưng bằng các phương pháp như nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử truyền qua, kính hiển vi điện tử quét, hấp phụ và giải hấp phụ N₂ ở 77K. Cấu trúc của GO đã được xác định bởi kỹ thuật nhiễu xạ tia X và kết quả được trình bày trong Hình 1. Graphit, nguồn nguyên liệu để điều chế GO cũng được đặc trưng để so sánh.



Hình 1 Giản đồ nhiễu xạ tia X của graphit (a) và GO (b)



Hình 2. Đường cong hấp phụ và giải hấp phụ N2 ở 77K của graphit (a) và GO (b)

Giản đồ nhiễu xa tia X cho thấy 1 pic đặc trưng cho cấu trúc graphit là đỉnh nhọn ở góc ở $2\theta = 26,3^{0}$, tương ứng với măt 002 với khoảng cách $d = 3,3 A^0$. So với giản đồ nhiễu xạ tia X của graphit ban đầu, trong giản đồ của GO lai xuất hiện đỉnh nhọn ở góc $2\theta = 11.7^{\circ}$, tương ứng với khoảng cách $d = 7.6 A^0$ và pic có cường độ mạnh ở góc 26,3° đã bị biến mất. Kết quả này cho thấy khoảng cách giữa các lớp của GO tăng lên và pic tương ứng với mặt 002 dịch chuyển sang phía có giá trịn góc 20 thấp hơn. Điều này cho thấy chúng tôi đã thành công trong việc oxi hóa graphit và làm giãn các lớp graphit ra khỏi nhau.

Để minh chứng thêm cho việc làm giãn

nở các lớp trong graphit, kỹ thuật hập phu và giải hấp phu cũng được sử dung để đặc trưng các vật liêu GO. Hình 2 chỉ ra rằng, các đường cong hấp phu đẳng nhiệt của graphit và GO đều thuộc dạng V, đặc trưng cho vật liệu mao quản theo phân loại của IUPAC. Tuy nhiên, do lượng hấp phụ bé nên các vật liệu này có diện tích bề mặt không lớn. Nếu so sánh với graphit, đường cong hấp phụ và giải hấp phụ có hiện tường trễ rõ ràng hơn. Điều này có thể do khoảng cách trống giữa các lớp trong GO lớn hơn so với graphit. Hình thái vật liêu graphit và GO cũng được đặc trưng bằng phương pháp SEM và kết quả được trình bày trong hình 3a và 3b.



Hình 3a: Ảnh SEM của Graphite



Hình 3b: Ánh SEM của Graphite oxit

Khi so sánh hình ảnh SEM của graphit và GO, chúng ta dễ dàng nhận thấy rằng bề mặt của graphit bóng nhẵn hơn và bao gồm các lớp. Đối với GO, bề mặt xù xì hơn và các lớp trong graphen được giãn rộng ra và cùng được khoanh tròn trong hình 3b là một ví dụ. Để minh chứng rõ hơn sự bóc tách các lớp graphen trong quá trình oxi hóa graphit, vật liệu được chụp ảnh TEM, kết quả được trình bày ở hình 4a và 4b.



Hình 4. ÁnhTEM của Graphite oxit

Vật liệu GO chúng tôi tổng hợp được sử dụng làm nguyên liệu cho điện cực Bi₂O₃-GOPE.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thành phần nền và pH của dung dịch

Thực hiện thí nghiệm điện phân dung dịch $[Cu^{2+}] = 200$ ppb lần lượt trong 4 thành phần nền khác nhau: đệm axetat (CH₃COOH và CH₃COONa 0,1 M, pH = 4,5; đệm axetat + KBr 0,1 M; đệm axetat + NaOH 0,1 M; đệm axetat + NaNO₃ 0,1 M. Kết quả cho thấy khi dùng hỗn hợp đêm axetat CH₃COOH và $CH_3COONa 0,1 M, pH = 4,5)$ thì pic thu được rất cân đối, Ip của Cu có giá trị lớn hơn so với các nền còn lại. Chúng tôi tiếp tục khảo sát phổ đồ của dung dịch chứa Cu²⁺ trong nền đệm axetat NaCH₃COO 0,1 M và CH₃COOH 0,1 M ở các pH khác nhau (các điều kiện đo giống nhau), kết quả (Hình 5) cho thấy ở pH = 4,5 pic thu có đỉnh pic cao hơn so với các pH khác, pic cũng cân đối hơn nên nền đệm axetat CH₃COOH và CH₃COONa 0,1M (pH = 4,5) được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo



Hình 5. Ảnh hưởng của pH đến I_p của Cu^{2+} 3.3. Kết quả khảo sát 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 -0,9 V đến -1,4 V thì dòng đỉnh hòa tan của Pb thay đổi không đáng kể (Bảng 1). Tuy nhiên, khi điện phân từ -1,1V đến -1,4 V, có nhiều ion kim loại cùng tham gia điện phân làm giàu và cũng bị khử trên bề mặt điện cực làm việc làm ảnh hưởng tín hiệu hòa tan của Cu. Vì vậy chúng tôi chọn $E_{dep} = -1,0$ V cho những nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 1. Ánh hưởng của E_{dep} và t_{dep} tới I_p của Sn^{2+} và Pb^{2+}

Ipeda Shi va 10								
$E_{dep}(V)$		-0,9	-1	-1,1	-1,2	-1,3	-1,4	
$I_p(\mu A)$	của	0,78	0,79	0,68	0,70	0,8	0,81	
Sn^{2+}								
$t_{dep}(s)$		60	90	120	180	250	300	
I_p (μA)	của	0,41	0,71	0,83	1,20	1,38	2,10	
Sn^{2+}								

Khi thay đổi thời gian điện phân làm giàu (t_{dep}) từ 60÷300 s thì I_p của Cu tăng dần theo thời gian điện phân (Bảng 1) do thời gian điện phân càng lâu thì lượng chất được tích lũy trên bề mặt điện cực càng lớn. Tuy nhiên, khi tăng t_{dep} có thể làm tích lũy thêm các kim loại cản trở như Zn, Pb, Cd... đồng thời có thể gây hiện tượng đa lớp làm giảm độ lặp lại của phép phân tích. Mặt khác,

tại thời gian điện phân 120 s, khi tiến hành đo lặp lại 5 lần, phép đo có độ lặp lại tốt, I_p tương đối cao và cân đối nên chúng tôi lựa chọn t_{dep} = 120 s cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ quay điện cực làm việc (ω); tốc độ quét thế (v); biên độ xung (ΔE)

Khảo sát tốc độ quay điện cực (ω) trong khoảng 1000÷2200 vòng/phút. Kết quả cho thấy ở ω = 1600 vòng/phút thì dòng đỉnh hòa tan I_p của Pb lớn nhất, đồng thời cho độ lặp lại tốt nhất. Do vậy ω = 1600 vòng/phút được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

Khảo sát tốc độ quét thế từ $0,005\div0,05$ V/s cho thấy tốc độ quét v = 0,015 V/s cho giá trị I_p của Pb tốt nhất. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của biên độ xung cho thấy tại biên độ xung 0,05V pic cân đối, độ lớn cao nên giá trị biên độ xung 0,05V là thích hợp.

3.5. Khoảng tuyến tính, độ lặp lại, độ nhạy, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

Khoảng tuyến tính: Khi điện phân dung dịch chứa Sn và Pb có nồng độ tăng dần từ 3ppb÷ 21ppb, chúng tôi nhận thấy trong khoảng nồng độ này Cu có độ tuyến tính tốt (hình 6). Tiến hành xây dựng đường chuẩn trong khoảng tuyến tính này cho phương trình đường chuẩn y = 0,341x+0,441 (R² = 0,9986) đối với Cu



Hình 6. Phổ đồ khảo sát khoảng tuyến tính của Cu Độ lặp lại: Tiến hành đo lặp lại 10 lần

(n =10) dung dịch chứa $[Cu^{2+}] = 9ppb$ cho độ lặp lại khá tốt, RSD =2,67%. Độ nhạy của phương pháp tương đối trong khoảng từ 0,4÷0,78 µA/ppb. Giới hạn phát hiện (LOD) của phương pháp xác định đồng theo qui tắc 3 σ là LOD = 0,02 ppb và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp là: LOQ = 2ppb.

3.6. Ứng dụng phân tích mẫu nước

Sử dụng điện cực Bi₂O₃ - GOPE để phân tích hàm lượng Cu trong mẫu nước biển theo phương pháp DP- ASV. Mẫu nước được lấy tại Đầm Thị Nại (từ ngày 22÷24/8/2016), mẫu sau khi lấy được xử lý sơ bộ bằng dung dịch axít HNO₃ và được bảo quản ở nhiệt độ 4-10 ⁰C, mang về phòng phân tích để xử lý mẫu. Dung dịch mẫu được phân tích trên thiết bi cực phổ đa năng 797 VA Kết quả phân tích các Computrace. mẫu nước theo phương pháp thêm chuẩn cho thấy hàm lượng của Cu nằm trong khoảng 0,78÷ 1,23 ppb (Bảng 2). Đối chiếu với Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt QCVN: 2011/BTNMT thì các mẫu này đều đạt giá trị nằm trong giới hạn cho phép.

Dung 2. Rei qua prian tien mau						
Địa điểm lấy	Ngày lấy	Hàm lượng				
mẫu	mẫu	Cu (ppb)				
Nhơn Hội	22/8/2016	$0,78 \pm 0,05$				
Cầu Năm	22/8/2016	$0,82 \pm 0,03$				
Cầu Thi Nại	23/8/2016	$1,1\pm 0,02$				
Nhơn Bình 1	24/8/2016	$1,14 \pm 0,03$				
Cầu Đôi	24/8/2016	$1,23 \pm 0,06$				

Bảng 2. Kết quả phân tích mẫu

3.7. Kết luận

Đã nghiên cứu các điều kiện thực nghiệm để xây dựng quy trình phân tích hàm lượng Cu^{2+} bằng phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực paste graphit oxit biến tính bằng Bi₂O₃ (Bi₂O₃– GOTPE). Các điều kiện thực nghiệm bao gồm: thế điện phân -1,0V; thời gian điện phân 120s, biên độ xung 50mV; tốc độ quét thế 0,015V/s; tốc độ quay điện cực 1600 vòng/phút. Điện cực được sử dụng cho kết quả khoảng tuyến tính tương đối rộng, độ lặp lại tốt, giới hạn phát hạn và giới hạn định lượng thấp. Điện cực được ứng dụng để phân tích đồng trong mẫu nước biển ở Bình Định cho kết quả tốt. Hàm lượng của Cu nằm trong khoảng 0,78÷ 1,23 ppb. Qua kết quả phân tích cho thấy nước biển Bình Định không bbij ô nhiễm bởi đồng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1].M. Lucia A.M. Campos and 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.

[2]. Lê Huy Bá, (2006) Độc học môi trường, Nxb ĐHQG TP. Hồ Chí Minh.

[3]. Jiang YN, Luo HQ, Li NB, (2006) Determination of copper(II) by anodic stripping voltammetry at a 2,5dimercapto-1,3,4-thiadiazol selfassembled monolayer-based gold electrode, Anal Sci.22(8):1079-83.

[4]. Núria Serrano, Arístides Alberich, José Manuel Díaz-Cruz, Cristina Arino, Miquel Esteban, (2013) *Coating methods, modifiers and applications of* *bismuth screen-printed electrodes*, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 46, 15-29.

[5]. Fabiana Arduini, Josefina Quintana Calvo, Aziz Amine, Giuseppe Palleschi, *Danila Moscone*, (2010) *Bismuth-modified electrodes for lead detection*. Trends in Analytical Chemistry, Vol.29, No.11.

[6]. Ivan S`vancara, Karel Vytr`as, Kurt Kalcher, Alain Walcarius, Joseph Wang, (2009) *Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis*, Electroanalysis, 21, No. 1, 7 – 28.

[7]. Gregory G. Wildgoose, Craig E. Banks, Henry C. Leventis, and Richard G. ComptonÃ, (2006) *Chemically Modified Carbon Nanotubes for Use in Electroanalysis*, Microchim Acta 152, 187–214.

[8]. Ning Cao, Yuan Zhang, (2015) Study of Reduced Graphene Oxide Preparation by Hummers' Method and Related Characterization, Journal of Nanomaterials

Volume 2015, pp 31-35.