

ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH BẰNG BITMUT OXIT XÁC ĐỊNH VẾT KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN ANOT

Đến tòa soạn 23 - 4 - 2014

Nguyễn Thị Thu Phương

Khoa Công nghệ Hóa học

Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

Trịnh Xuân Giản

Viện Hóa học

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

BISMUTH OXIDE – MODIFIED ELECTRODE FOR DETERMINATION OF METAL TRACES BY ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

A new chemically modified electrode was constructed for accurate, selective and sensitive simultaneous determination of cadmium (Cd) and indium (In) by anodic stripping voltammetry (ASV). The electrode was prepared by multi-walled carbon nanotubes (58%), parafin oil (35%) and Bi₂O₃ (7%) in carbon paste electrode. The linear range between $8.9 \times 10^{-9} M$ to $1.33 \times 10^{-7} M$ for Cd and $4.34 \times 10^{-8} M$ to $2.17 \times 10^{-7} M$ for In. The 3δ determination limit is $1.07 \times 10^{-9} M$ for Cd and $1.04 \times 10^{-8} M$ for In with suitable conditions (buffer acetate and KBr 0.1 M, pH = 4.5, deposition at -1.2V for 180s). The proposed chemically modified electrode was used for the determination of cadmium and indium in several water samples.

1. MỞ ĐẦU

Do thế pic E_p của In và Cd gần sát nhau nên việc xác định đồng thời In và Cd bằng phương pháp Von-Ampe là phức tạp. Để khắc phục nhược điểm này cần có thêm chất tạo phức thích hợp để tách pic [2]. Phương pháp Von-Ampe hòa tan sử dụng điện cực thủy ngân là phương

pháp có độ chính xác, độ nhạy cao thường được sử dụng để xác định hàm lượng vết các kim loại. Tuy nhiên thủy ngân và muối của nó có độc tính cao, cho nên đã có nhiều nghiên cứu tìm kiếm vật liệu điện cực mới thay thế thủy ngân như: cacbon, vàng, bạc, iridi, bitmut, tantali, antimon [3,4]. Trong số

đó, do ít độc, thân thiện môi trường, điện cực bitmut trong nhiều trường hợp được coi là tốt nhất có thể thay thế điện cực thủy ngân với khoảng thể làm việc tương đối rộng, khả năng phân tích điện hóa tốt [3,5].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo điện cực paste ống nano cacbon biến tính bằng Bi_2O_3 (Bi_2O_3 - CNTPE) và ứng dụng phân tích đồng thời hàm lượng Cd, In trong một số mẫu nước với dung dịch nền là đệm axetat có thêm tác nhân tạo phức KBr để thay đổi tương đối thể của In, tách hoàn toàn hai đỉnh pic của In và Cd.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị - Dụng cụ - Hóa chất

- Thiết bị 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 nã (Trung Quốc); ống teflon (Đức), dụng cụ thủy tinh, micropipet (Đức),...

- Ống nanocarbon (Hàn Quốc), dầu parafin (Nhật Bản), Bi_2O_3 (Đức). Các dung dịch nghiên cứu được pha chế từ hóa chất tinh khiết dùng phân tích của Merck và nước cất hai lần, siêu sạch.

2.2. Chế tạo điện cực làm việc

Vật liệu điện cực bao gồm: ống nanocarbon, dầu parafin, Bi_2O_3 . Chuẩn bị các dụng cụ chế tạo điện cực gồm: cối chày mã nã, chót inoc để nhồi hỗn hợp vật liệu vào điện cực, giá đỡ điện cực, ống teflon, ... (hình 1a).

Chế tạo vỏ điện cực: Tien ống teflon có chiều dài 52 mm, đường kính ngoài 3,5

mm, đường kính trong 3,0 mm. Phần trên ống có tiện các doăng để gắn với một chót bằng inoc trên thiết bị cực phổ (bộ phận điện cực làm việc). Phần dưới để nhồi vật liệu điện cực.

Quy trình chế tạo: Cân chính xác hỗn hợp gồm ống nanocarbon (CNT), Bi_2O_3 , dầu parafin theo tỉ lệ thích hợp cho vào cối mã nã, trộn đều bằng chày mã nã. Hỗn hợp vật liệu (hình 1b) thu được đem sấy ở 105°C trong 2 giờ. Lắp ống điện cực teflon vào giá đỡ điện cực, dùng chót nhồi bằng inoc nhồi hỗn hợp thu được vào ống điện cực teflon, mài bóng bề mặt điện cực trên giấy lọc ẩm được điện cực Bi_2O_3 - CNTPE hoàn chỉnh (hình 1c). Lắp điện cực vào vị trí điện cực làm việc (WE) của thiết bị cực phổ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng vật liệu trộn tới tín hiệu đo của Cd và In

Để khảo sát tỉ lệ khối lượng của vật liệu trộn đến tín hiệu của Cd và In, chúng tôi trộn các tỉ lệ khối lượng khác nhau của hỗn hợp ống nanocarbon, dầu parafin, Bi_2O_3 . Theo [5], nồng độ Bi_2O_3 thích hợp để chế tạo điện cực cacbon biến tính bằng Bi_2O_3 là 0,5 % đến 7 %. Vì vậy chúng tôi tiến hành chế tạo điện cực với nồng độ Bi_2O_3 từ 0,2 % đến 8 %, sau đó ghi đo dòng I_p của dung dịch gồm $[\text{Cd}^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, $[\text{In}^{3+}] = 7,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ trong dung dịch nền đệm axetat và KBr 0,1 M, pH = 4,5 trên điện cực chế tạo được. Kết quả cho thấy khi tỉ lệ ống nanocarbon, Bi_2O_3 , dầu parafin

là 58:7:35 hoặc 58:5:37 (tính theo phần trăm về khối lượng) cho tín hiệu I_p của Cd^{2+} và In^{3+} tương đối cao, pic thu được cân đối nên chúng tôi chọn các tỉ lệ này để chế tạo điện cực. Các nghiên cứu tiếp theo sử dụng điện cực có thành phần ống nanocarbon, Bi_2O_3 , dầu parafin là 58:7:35.

3.2. Nghiên cứu cấu trúc bề mặt điện cực

Để tìm hiểu cấu trúc bề mặt của điện cực chế tạo được, chúng tôi tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)

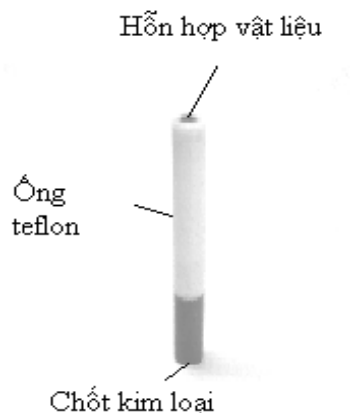
của 2 mẫu: mẫu ống nanocarbon và mẫu điện cực Bi_2O_3 -CNTPE. Kết quả cho thấy ống nanocarbon ban đầu có kích thước siêu nhỏ cỡ khoảng 50 nm, sau khi được sử dụng để chế tạo điện cực Bi_2O_3 -CNTPE, điện cực mới có kích thước cỡ khoảng 500 nm, bề mặt tương đối đồng đều tạo điều kiện cho quá trình tạo màng bitmut cũng như quá trình làm giàu kim loại trên lớp màng bitmut được hiệu quả hơn.



Hình 1a. Các dụng cụ để chế tạo điện cực



Hình 1b. Hỗn hợp vật liệu sau khi được trộn đều



Hình 1c. Hình ảnh điện cực Bi_2O_3 -CNTPE

3.3. Nghiên cứu khoảng thế làm việc của điện cực và chọn nền.

Khảo sát khoảng thế làm việc của điện cực trong 3 môi trường khác nhau: HCl 0,1M; NaOH 0,1M; đệm axetat + KBr 0,1M (pH = 4,5). Kết quả cho thấy nền đệm axetat + KBr có khoảng thế làm việc rộng nhất. Điều này được giải thích là do trong môi trường axit HCl 0,1M có thể xảy ra sự khử hydro tạo bọt khí H_2 bám lên bề mặt điện cực làm việc và trong môi trường NaOH 0,1M có thể

tạo $Bi(OH)_3$ làm giảm lượng Bi trên bề mặt điện cực, do đó giảm khả năng làm giàu của kim loại. Mặt khác, khi khảo sát tín hiệu I_p của dung dịch gồm $[Cd^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-8} M$, $[In^{3+}] = 8,7 \cdot 10^{-8} M$ lần lượt trong một số nền đo như đệm axetat 0,1M (pH = 4,5); đệm axetat và KCl 0,1M, đệm axetat và $NaNO_3$ 0,1M, đệm axetat và KBr 0,1M (pH = 4,5) thì chỉ có nền đệm axetat 0,1M và KBr 0,1M (pH = 4,5) cho 2 đỉnh pic của 2 kim loại tách riêng biệt, pic thu được cao và cân

đôi, các nền còn lại có sự chen lấn pic của 2 ion. Điều này được giải thích là do Cd và In có thể gần nhau nên ở các nền KCl 0,1M, NaNO₃ 0,1M, đệm axetat 0,1M (pH = 4,5) có sự chen lấn pic của 2 ion; trong nền đệm axetat và KBr, KBr đã tạo phức với indi làm thay đổi thể đỉnh pic của indi nên đã tách hoàn toàn 2 pic của In và Cd ra khỏi nhau. Chính vì thế chúng tôi chọn nền đệm axetat 0,1M+ KBr 0,1M (pH = 4,5) cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Đặc tính Von-Ampe hòa tan của Cd(II), In(III) trên điện cực Bi₂O₃-CNTPE

Khảo sát đường Von-Ampe vòng (hình 2) trong 2 trường hợp: (1) nền đệm axetat và KBr 0,1M (pH = 4,5); (2) như (1) nhưng cho thêm [In³⁺] = 3,05.10⁻⁷ M; [Cd²⁺] = 3,12.10⁻⁷ M. Kết quả cho thấy ở (1): chỉ xuất hiện đỉnh của kim loại Bi tại E_p = +0,004 V chứng tỏ trong khoảng thế nghiên cứu, trên điện cực làm việc nền đệm axetat không gây ra phản ứng điện hóa nào khác ngoài phản ứng điện hóa của Bi nên không ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan của Cd, In. Ở (2): xuất hiện 3 đỉnh pic của Bi, Cd, In với thế đỉnh E_p(Cd) = -0,746V, E_p(In) = -0,645V. Đỉnh hòa tan của Cd, In khá lớn nên hoàn toàn có thể áp dụng

để định lượng Cd, In trong dung dịch.

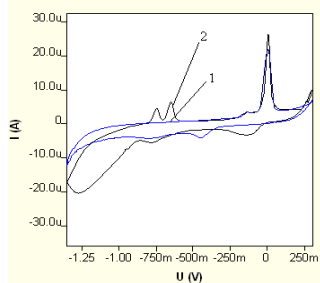
3.5. Nghiên cứu các điều kiện ghi đo

Để xây dựng quy trình xác định hàm lượng Cd, In bằng phương pháp Von-Ampe hoà tan, chúng tôi tiến hành nghiên cứu các thông số ghi đo thích hợp như: khoảng quét thế, tốc độ quét thế, thế làm sạch, thời gian làm sạch, thời gian nghỉ, biên độ xung (hình 3a), thời gian tạo xung, tốc độ quay điện cực, thời gian sục khí nitơ (hình 3b).

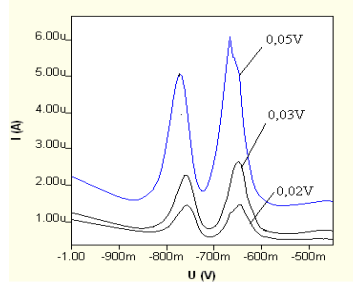
Kết quả nghiên cứu các đường Von-Ampe hoà tan anot xung vi phân thu được khi ghi đo dung dịch chứa [Cd²⁺] = 1,78.10⁻⁸ M, [In³⁺] = 8,7.10⁻⁸ M trong nền đệm axetat (CH₃COOH 0,1 M và NaOH 0,1 M, pH = 4,5) và KBr 0,1 M cho thấy các điều kiện thích hợp ghi đo là:

- Thế điện phân làm giàu: -1,2 V
- Thời gian điện phân làm giàu: 180 s
- Khoảng quét thế từ: -1,2 đến +0,3 V
- Tốc độ quét thế: 0,015 V/s
- Thế làm sạch: +0,3V
- Thời gian làm sạch: 30 s
- Thời gian nghỉ: 10 s
- Biên độ xung: 0,03 V
- Thời gian tạo xung: 0,04 s
- Tốc độ quay điện cực: 2000 vòng/phút

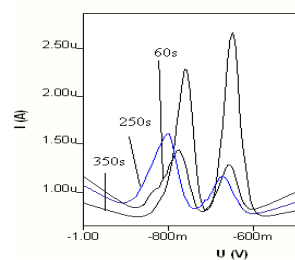
Thời gian sục khí nitơ: 350 s



Hình 2. Phổ đồ ghi đo tín hiệu I_p của Cd và In bằng phương pháp Von-Ampe vòng (CV)



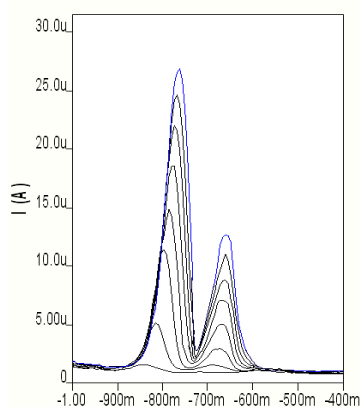
Hình 3a. Phổ đồ DP-ASV tại các biên độ xung khác nhau (0,02 V; 0,03 V; 0,05 V)



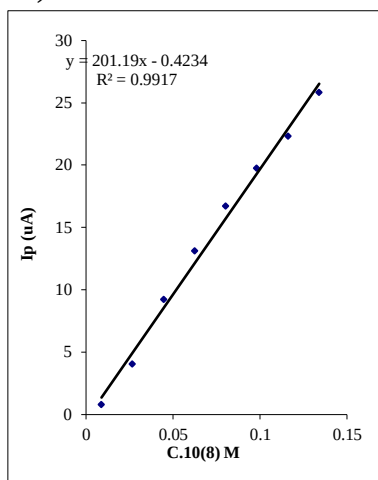
Hình 3b. Phổ đồ DP-ASV tại các thời gian đuổi oxi khác nhau (60 s; 250 s; 350 s)

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

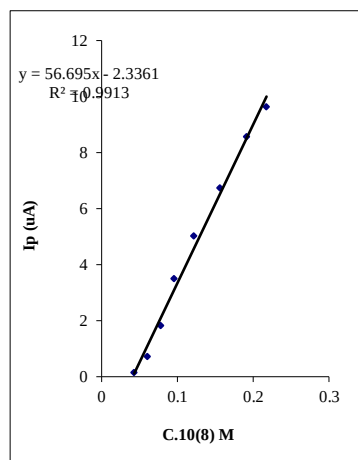
Bằng thực nghiệm, khi điện phân dung dịch chứa Cd, In ở thế -1,2 V chúng tôi đã xác định được I_p phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ của Cd từ $8,9 \cdot 10^{-9}$ M đến $1,33 \cdot 10^{-7}$ M và nồng độ của In từ $4,34 \cdot 10^{-8}$ M đến $2,17 \cdot 10^{-7}$ M (hình 4). Lập phương trình đường chuẩn của 2 ion nghiên cứu trong khoảng tuyến tính này được các phương trình đường chuẩn với hệ số R^2 tương ứng (hình 5a, 5b).



Hình 4. Phổ đồ DP-ASV ghi đo xác định khoảng tuyến tính của Cd^{2+} , In^{3+}



Hình 5a. Đường chuẩn xác định Cd^{2+}



Hình 5b. Đường chuẩn xác định In^{3+}

3.7. Kết quả phân tích mẫu thật

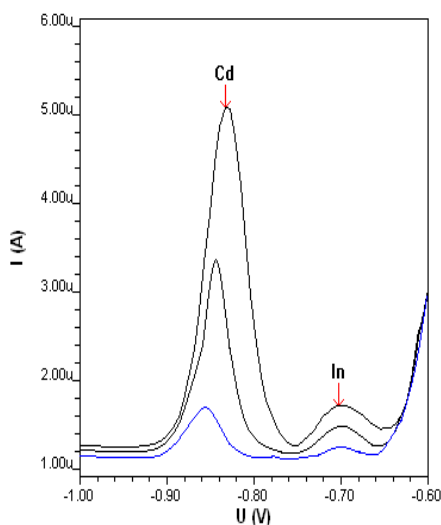
Mẫu nước phân tích là mẫu nước Hồ Tây (lấy về từ ngày 24/01/2014 ÷ 26/01/2014) và mẫu nước thải khu Công nghiệp Yên Phong, huyện Yên Phong, tỉnh Bắc Ninh (lấy về từ ngày 20/3/2014 ÷ 26/3/2014). Mẫu nước sau khi lấy về, xử lý, lọc. Nước lọc thu được đem xác định hàm lượng Cd, In bằng phương pháp DP-ASV trên máy cực phổ đa năng 797 VA Computrace. Kết quả phân tích các mẫu nước theo

Tiến hành ghi đo lặp lại 8 lần dung dịch chứa $[Cd^{2+}] = 1,78 \cdot 10^{-8}$ M, $[In^{3+}] = 8,7 \cdot 10^{-8}$ M thu được $RSD_{Cd} = 2,42$ %; $RSD_{In} = 3,66$ %.

Độ nhạy của phương pháp tương đối trong khoảng từ $0,77 \div 1,87$ $\mu A/ppb$ với Cd và từ $0,028 \div 0,388$ $\mu A/ppb$ với In.

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp xác định theo qui tắc 3σ là $LOD_{Cd} = 1,07 \cdot 10^{-9}$ M; $LOD_{In} = 1,04 \cdot 10^{-8}$ M và $LOQ_{Cd} = 3,57 \cdot 10^{-9}$ M; $LOQ_{In} = 3,48 \cdot 10^{-8}$ M.

phương pháp thêm chuẩn cho thấy: các mẫu nước hồ Tây đều có hàm lượng In nhỏ hơn LOD, hàm lượng của Cd nằm trong khoảng từ $0,82$ $\mu g/l$ đến $3,44$ $\mu g/l$; các mẫu nước khu Công nghiệp Yên Phong đều có Cd, hàm lượng Cd nằm trong khoảng từ $3,89$ $\mu g/l$ đến $8,42$ $\mu g/l$, chỉ có một mẫu có In (hàm lượng $0,97$ $\mu g/l$ (hình 6)), các mẫu còn lại hàm lượng In đều nhỏ hơn LOD.



Hình 6. Phổ đồ ghi đo
DP-ASV phân tích mẫu thật

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu chế tạo thành công điện cực paste ống nano cacbon biến tính bằng Bi_2O_3 (Bi_2O_3 -CNTPE) với khối lượng bitmut là 7 %; xây dựng các điều kiện thích hợp cho quá trình phân tích hàm lượng In^{3+} và Cd^{2+} bằng phương pháp DP-ASV. Các điều kiện thích hợp bao gồm: điện phân ở thế -1,2 V trong thời gian 180 s, biên độ xung 30 mV; tốc độ quét thế 0,015 V/s; tốc độ quay điện cực 2000 vòng/phút, thời gian sục khí nitơ là 350 s, thế làm sạch điện cực là 0,3 V trong 30 s, thời gian nghỉ là 10 s. Kết quả nghiên cứu thu được cho thấy khoảng tuyến tính giữa I_p và nồng độ tương đối rộng, độ lặp lại tốt, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng đều thấp. Điện cực chế tạo đã được ứng dụng để phân tích Cd^{2+} và Zn^{3+} trong mẫu nước Hồ Tây và nước thải cho kết quả tốt.

1. Cao Văn Hoàng. Nghiên cứu chế tạo điện cực màng bitmut trên nền paste nano cacbon để xác định đồng thời cadimi, indi và chì trong nước tự nhiên bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan, *Luận án tiến sỹ hóa học*, Viện Hàn lâm Khoa Học và Công nghệ Việt Nam, 28-33(2012).

2. A. Charalambous, A. Economou, A study on the utility of bismuth-film electrodes for the determination of In(III) in the presence of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta* 547, 53–58(2005).

3. Y. Tian, L. Hu, S. Han, Y. Yuan, J. Wang, G. Xu, Electrodes with extremely high hydrogen overvoltages as substrate electrodes for stripping analysis based on bismuth-coated electrodes, *Analytica Chimica Acta* 738, 41–44(2012).

4. G. G. Wildgoose, C. E. Banks, H. C. Leventis, and R. G. Compton, Chemically modified carbon nanotubes for use in electroanalysis, *Microchim Acta*, 152, 187-214(2006).

5. N. Serrano, A. Alberich, J. M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban. Coating methods, modifiers and applications of bismuth screen-printed electrodes, *Trends in Analytical Chemistry*, 46, 15-29(2013).