

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI LƯỢNG SIÊU VẾT ĐỒNG VÀ CADIMI
TRONG MẪU TRÀ BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN,
SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC NANO CACBON ỚNG BIẾN TÍNH**

Đến toà soạn 16 - 6 - 2015

Cao Văn Hoàng

Khoa Hoá học- trường ĐH Quy Nhơn

Dương Thị Tú Anh

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

SUMMURY

**STUDY ON THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ULTRA TRACE LEVELS
OF COPPER AND CADMIUM IN TEA SAMPLES BY STRIPPING VOLTAMMETRY,
USING MODIFIED CARBON NANOTUBES PASTE ELECTRODE**

Mercury film electrode prepared in situ on the support of nano-silver and carbon nanotubes (MFE/nanoAg-C) was used for the simultaneous determination of sub-ppb levels of copper (II) and cadmium (II) by differential pulse - anodic stripping voltammetry (DP-ASV) in the solution of 0.1 M acetate buffer (pH = 4.5). Conditions for fabrication of the electrode were found: the carbon nanotubes paste/nano silver/tricresyl phosphate binding oil mass ratio ($m_C:m_{Ag}:m_{TCP}$) of 5:1:4; the mixture dried at suitable temperatures and then packed into one end of a Teflon electrode probe. Influence of supporting electrolytes and interferents such as metal ions on copper and cadmium stripping responses was surveyed. Under suitable conditions, the method gained high reproducibility of the metal stripping peak current: RSD = 0.8% ($n = 9$) for copper and 1.1% ($n = 9$) for cadmium, and low limit of detection (3σ): 0.2 ppb for each metal at a deposition potential of -1200 mV for a deposition time of 60 s – 120 s. The DP-ASV procedure using MFE/nanoAg-C was successfully applied to simultaneous determination of copper and cadmium in tea samples in Binh Dinh province.

Keywords: *Electrodes modified MFE / nanoAg-C, Von-Ampe, stripping, simultaneous, metals.*

1. MỞ ĐẦU

Đồng và cadimi là hai yếu tố quan trọng trong môi trường và chúng có vai trò thiết

yếu trong hệ thống sinh học (Babaei, Babazadeh, & Shams, 2007)[1].

Đồng là một yếu tố vi lượng thiết yếu trong các hệ thống sinh học (Guanghan et al, 2004)[2] và các sinh vật sống; đồng là yếu tố có mặt trong ít nhất 30 enzyme quan trọng (Gholivand, Sohrabi, & Abbasi, 2007)[3]. Cơ thể thiếu thành phần đồng cũng gây ra bệnh tim thiếu máu cục bộ, rối loạn xương (Adinarayan Reddy, Janardhan Reddy, Lakshmi Narayan, & Varada Reddy, 2008)[4].

Cadmium được biết đến như là một chất gây ô nhiễm môi trường độc hại có tác dụng độc hại đối với sinh vật sống. Ở nồng độ cao chúng ảnh hưởng có hại đối với cơ thể người và động vật[5]. Để đánh giá về hàm lượng của chúng trong các mẫu môi trường và sinh hóa, các nhà khoa học đã sử dụng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp ICP-MS, phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử, phổ hấp thụ phân tử. Những phương pháp phân tích này cho độ nhạy và độ chọn lọc cao đối với hai nguyên tố này, tuy nhiên chi phí quá đắt khi phân tích hàng loạt, do đó không hiệu quả về kinh tế.

Trong các công trình đã được công bố, phương pháp Von-Ampe hòa tan anot sử dụng điện cực giọt thủy ngân được xem như là một phương pháp ưu việt và phổ biến để xác định hàm lượng các kim loại trong các đối tượng môi trường và sinh hóa bởi độ nhạy và độ chọn lọc cao, giới hạn phát hiện thấp và giá thành rẻ. Ngày nay các nhà khoa học đã nghiên cứu biến tính điện cực mới thay thế cho điện cực giọt thủy ngân như Lu M, Toghill KE (2011)[6] đã xác định đồng thời Cd và Pb bằng điện cực biến tính với chất lỏng ion cho kết quả đạt được ở nồng độ vết. Hutton [7] và Trần

Chương Huyền [8] cũng đã nghiên cứu điện cực Bi phân tích vết các chất bằng phương pháp Von – Ampe hòa tan. Ngoài điện cực màng bitmut thì còn có các loại điện cực màng vàng, chì... cũng được nghiên cứu[9].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu loại điện cực mới màng thủy ngân được phủ trên nền điện cực paste nano bạc và cacbon nanotubes (MFE/nano Ag-C) để xác định đồng thời đồng (Cu) và cadimi (Cd).

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 663 VA Computrace (Metrohm, Thụy Sĩ) gồm máy đo, bình điện phân và hệ điện cực gồm: điện cực làm việc là điện cực BiFE/nano Ag-C ($d = 3,0 \pm 0,1\text{mm}$), 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 nhỏ,...

2.1.2. Hóa chất

- Dầu tricizyl photphat (Mỹ); NaCH_3COO (Merck) ; CH_3COOH (Merck); Cacbon nano (Nhật); các dung dịch làm việc của các kim loại Hg^{II} , Pb^{II} , Cd^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , ...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 (pH = 4,5) được pha từ hỗn hợp dung dịch NaCH_3COO 1M và CH_3COOH 1M

2.2. Chuẩn bị điện cực làm việc (WE)

2.2.1. Chuẩn bị điện cực nền (nano Ag-C)

Điện cực nền được chế tạo bằng cách nhồi bột nhão cacbon nanotubes và nano bạc với dung dịch tricrizyl photphat theo tỉ lệ khối lượng 5:1: 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 thủy ngân trên bề mặt điện cực nền paste nano cacbon (MFE/nano Ag-C)

Màng thủy ngân có thể được tạo ra theo kiểu in situ hoặc ex situ: Kiểu ex situ bằng cách điện phân dung dịch Hg^{II} có nồng độ thích hợp ở thế và thời gian xác định với điện cực paste nano cacbon (MFE/nano Ag-C) quay với tốc độ không đổi. Sau đó tia 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 Hg^{II} với dung dịch nghiên cứu. Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu theo kiểu in situ.

2.3. Tiến trình phân tích

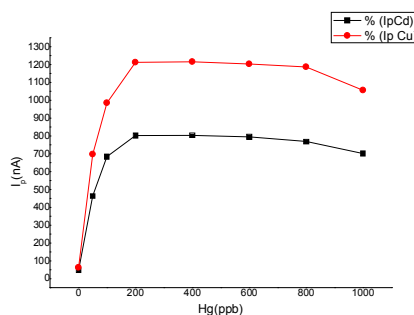
Lấy 10ml dung dịch nghiên cứu chứa $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, đệm axetat 0,1M (pH = 4,5) vào bình điện phân của thiết bị phân tích. Nhúng hệ điện cực vào dung dịch, điện phân làm giàu ở thế -1,2V trong thời gian 120s, quay điện cực với tốc độ 2000 rpm. Khi kết thúc giai đoạn điện phân làm giàu ngừng quay điện cực để dung dịch yên tĩnh

trong vòng 15s, sau đó quét thế theo chiều dương từ -1,2V đến +0,3V ghi đo phổ đồ Von-Ampe hòa tan xung vi phân của Cd và Cu, 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. Ảnh hưởng của nồng độ Hg^{II}

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Hg^{II} trong khoảng nồng độ (0,0 - 400ppb) đến I_p của Cd^{II} và Cu^{II} . Từ hình (3) cho thấy: $[\text{Hg}^{\text{II}}] = 200\text{ppb}$ là thích hợp vì $I_{p(\text{Cd})}$ và $I_{p(\text{Cu})}$ đạt được giá trị lớn nhất và độ lặp lại tốt nhất.



Hình 1. Sự phụ thuộc tín hiệu I_p của $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ trên MFE/nano Ag-C vào nồng độ $\text{Hg}(\text{II})$.

ĐKTN: $[\text{Cd}^{\text{II}}] = [\text{Cu}^{\text{II}}] = 5\text{ppb}$; $E_{\text{dep}} = -1200\text{mV}$; $t_{\text{dep}} = 120\text{s}$; $\omega = 2000\text{vòng/phút}$; $v = 30\text{mV/s}$; $E_{\text{range}} = -1200\text{mV} \div +300\text{mV}$; $[\text{Hg}^{\text{II}}] = 0 \div 400\text{ppb}$

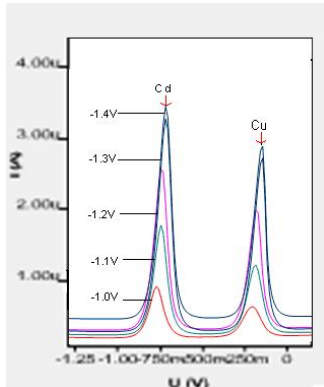
3.2. Ảnh hưởng của tốc độ quay điện cực làm việc (ω) và tốc độ quét thế (v)

Khảo sát tốc độ quay điện cực trong khoảng (0,0- 3000 rpm). Kết quả cho thấy tốc độ quay điện cực $\omega = 2000\text{rpm}$ thì dòng đỉnh hòa tan I_p của Cd và Cu 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 Cd và Cu. Do vậy $\omega = 2000\text{rpm}$ được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

Khảo sát tốc độ quét thế từ 0-300mV/s cho thấy tốc độ quét $v = 100\text{mV/s}$ cho giá trị I_p của Cd và Cu tốt nhất.

3.3. 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 -1,0V đến -1,2 V thì dòng đỉnh hòa tan của Cd và Cu tăng tuyến tính (hình 2a). Nhưng khi tăng tiếp E_{dep} đến -1,4V thì dòng đỉnh hòa



Hình 2.a. Phổ đồ ghi đo dòng I_p hòa tan của Cd và Cu phụ thuộc thế điện phân làm giàu

ĐKTN: Các điều kiện khác như hình (1)

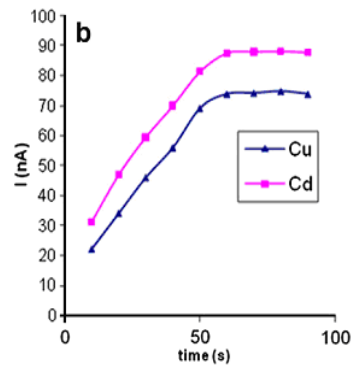
Kết quả thí nghiệm hình 2.b cho thấy, trong khoảng thời gian điện phân làm giàu 20 ÷ 60s thì I_p của Cd và Cu tăng tuyến tính. Tuy nhiên từ 70÷100s thì I_p của Cd và Cu tăng không đáng kể. Do đó chúng tôi lựa chọn $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của các ion cản trở

Một số kim loại như Zn và Pb có thể đồng thời tồn tại trong mẫu trà cùng với Cd và Cu. Do đó có thể làm ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan của Cd và Cu.

Qua kết quả nghiên cứu cho thấy ở nồng độ của Zn lớn hơn từ 50 -60 lần so với nồng độ của Cd và Cu thì tín hiệu dòng đỉnh hòa tan của Cd và Cu giảm đi 10%-15%. Pb ở nồng độ lớn hơn 40 lần nồng độ của Cd và Cu cũng không ảnh hưởng đến tín hiệu hòa

tan của Cd và Cu tăng không đáng kể so với dòng đỉnh hòa tan ở thế -1,2V đồng thời có sự dâng đường nền. Mặt khác ở thế âm hơn -1,2V có thể có các ion kim loại Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , ... cũng bị khử trên bề mặt điện cực làm việc, dẫn đến làm giảm độ lặp lại (I_p) của Cd(II) và Cu(II). Do đó $E_{\text{dep}} = -1,2\text{V}$ được chọn cho nghiên cứu tiếp theo.



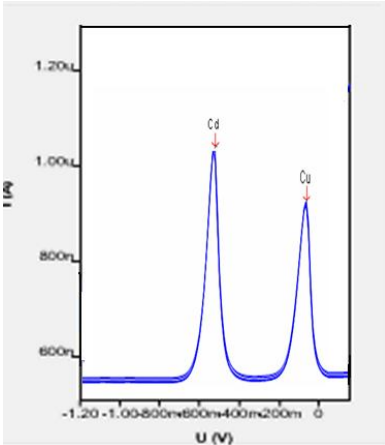
Hình 2.b. Đồ thị về sự phụ thuộc giữa I_p và thời gian điện phân làm giàu

tan của Cd và Cu. Điều này rất có thể là do không có sự hình thành hợp chất gian kim loại giữa Pb-Cd hoặc Cu-Pb bám trên điện cực làm việc và do đó không làm ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan của Cd và Cu. Trong nghiên cứu về mẫu thực của trà ở Bình Định hàm lượng Pb nhỏ hơn so với hàm lượng của đồng nên sự có mặt của Pb không gây ảnh hưởng đến sự phát hiện Cd và Cu.

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

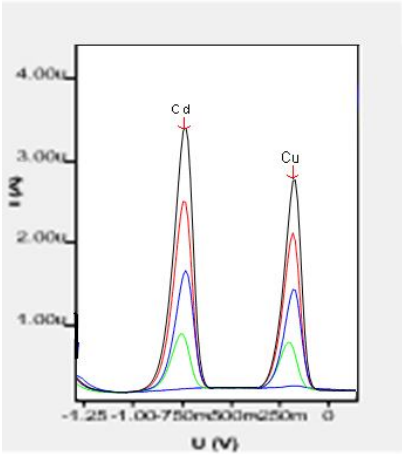
Kết quả thu được ở hình 2a cho thấy dòng đỉnh hòa tan của Cd và Cu đạt được độ lặp lại khá tốt trên điện cực MFE/nano Ag-C với RSD tương ứng là 1,08% , 0,73% ($n = 9$).

Độ nhạy của phương pháp tương đối cao, khoảng 240nA/ppb đối với Cu, 270nA/ppb đối với Cd.



Hình 3a. Các đường von-ampe hòa tan thu được trong 10 lần lặp lại
 $[Cd(II)] = [Cu(II)] = 4ppb$
ĐKTN: Các điều kiện khác như hình (1)

Giới hạn phát hiện của phương pháp xác định theo qui tắc (3σ): cho mỗi kim loại là 0,2ppb.



Hình 3b. Các đường Von-Ampe hòa tan thu được khi xác định khoảng tuyến tính $[Cd(II)]$ và $[Cu(II)]$ từ 0 ÷ 12ppb
ĐKTN: Các điều kiện khác như hình (1)

3.6. Xác định hàm lượng Cd và Cu trong mẫu trà ở khu vực Gò Lôi thuộc thôn Tân Thịnh, xã Ân Tường Tây, huyện Hoài Ân, tỉnh Bình Định

Áp dụng phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực MFE/nano Ag-C với các điều kiện thí nghiệm thích hợp đã được xác lập để phân tích Cd và Cu trong mẫu trà ở Gò Lôi tỉnh Bình Định.

Kết quả thu được ở bảng 1 cho thấy: Hàm lượng Cu có trong trà cao hơn hàm lượng Cd từ 10-14 lần. Tuy nhiên đối với hàm lượng Cd trong các mẫu trà đều nhỏ hơn 2mg/kg (theo qui chuẩn VN 8-2: 2011/BYT). Hàm lượng Cu trong trà khoảng 14-19ppb là khá lý tưởng về hàm lượng khoáng vì lượng phù hợp cho người dùng.

Bảng1. Kết quả phân tích hàm lượng Cd và Cu trong các mẫu trà ở khu vực Gò Lôi

STT	Địa điểm lấy mẫu	Hàm Lượng $Cd^{2+}(\mu g/g)$	Hàm Lượng $Cu^{2+}(\mu g/g)$
1	Xóm 1 - Gò Thị, Thôn Tân Thịnh	$1,04 \pm 0,11$	$14,54 \pm 0,31$
2	Xóm 2- Gò Thị, Thôn Tân Thịnh	$1,06 \pm 0,13$	$14,46 \pm 0,23$
3	Xóm 3- Gò Lôi, Thôn Tân Thịnh	$1,21 \pm 0,22$	$15,32 \pm 0,42$
4	Xóm 4- Gò Lôi, Thôn Tân Thịnh	$1,10 \pm 0,12$	$18,21 \pm 0,32$
5	Xóm 5- Gò Lôi,Thôn Tân Thịnh	$1,08 \pm 0,08$	$16,89 \pm 0,12$
6	Xóm 6- Gò Lôi, Thôn Tân Thịnh	$1,17 \pm 0,16$	$18,67 \pm 0,26$

Kết luận:

Chúng tôi đã khảo sát và tìm ra các điều kiện tối ưu cho quy trình phân tích xác định đồng thời Cd^{2+} và Cu^{2+} trên điện cực mới MFE/nanoAg-C. Đồng thời đã áp dụng các điều kiện tìm được trong việc xác định đồng thời Cd^{2+} và Cu^{2+} trong các mẫu trà ở Gò Lôi Bình Định cho kết quả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Babaei, A., Babazadeh, M., Sham, E. (2007) Simultaneous determination of iron, copper and cadmium by adsorptive stripping voltammetry in the presence of thymolphthaloxene. *Electroanalysis*, 11, 1137-1144.
- [2]. Guanghan, L., Dewu, L., Dehua, L., Tong, Z., Hongyan, Z., & Chuanyan, L. (2004) Determination of copper in food by stripping voltammetry using Cu(II) -[2-(2,3,5-triazolylazo)-5-dimethylaminobenzoic acid] complex. *Food Chemistry*, 84, 319-322.
- [3]. Gholivand, M. B., Sohrabi, A., & Abbasi, S. (2007) Determination of copper by adsorptive stripping voltammetry in the presence of calcein blue. *Electroanalysis*, 19, 1609-1615.
- [4]. Adinarayan Reddy, S., Janardhan Reddy, K., Lakshmi Narayan, S., & Varada Reddy, A. (2008) Analytical application of 2,6-diacetylpyridine bis-4-phenyl-3-thiosemicarbazone and determination of Cu(II) in food samples. *Food Chemistry*, 109, 654-659.
- [5]. Beltagi, A. M., & Ghoneim, M. M. (2009) Simultaneous determination of trace aluminium, copper and cadmium in water samples by square-wave adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of oxine. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, 627-636.
- [6]. Min Lu, Kathryn E. Toghill and Richard G. Compton (2011) Simultaneous Detection of Trace Cadmium(II) and Lead(II) Using an Unmodified Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrode *Electroanalysis* Volume 23, Issue 5, pages 1089-1094, May.
- [7]. 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.
- [8]. 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.
- [9]. 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 anốt". *Hội nghị khoa học phân tích hóa, lý và sinh học Việt Nam lần thứ hai*, pp 255-259.