HỘI NGHỊ KHOA HỌC PHÂN TÍCH HÓA, LÝ VÀ SINH HỌC VIỆT NAM
LẦN THỨ NHẤT

THE FIRST NATIONAL CONFERENCE ON ANALYTICAL SCIENCES

TUYỂN TẬP
CÔNG TRÌNH KHOA HỌC

PROCEEDINGS OF THE FIRST NATIONAL CONFERENCE ON ANALYTICAL SCIENCES

26-9-2000

Vt 1258/2000

TUYỂN TẬP BÁO CÁO KHOA HỌC TẠI HỘI NGHỊ KHOA HỌC PHÂN TÍCH HOÁ, LÝ VÀ SINH HỌC VIỆT NAM, LẦN THỨ NHẤT.

PROCEEDINGS OF THE FIRST VIETNAM NATIONAL CONGRESS ON ANALYTICAL SCIENCES.

Nhận ngày 26-9-2000
KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
— TRUNG ƯƠNG —

Các công trình sau khi được tuyển chọn, chúng tôi in lại nguyên văn bài viết của tác giả. Mọi sai sót trong các bài là lỗi của tác giả.

Ban tổ chức

MỤC LỤC

STT	TÊN BÀI VÀ TÊN TÁC GIẢ	Trang
1	**GIẢNG DẠY HOÁ HỌC PHÂN TÍCH Ở CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM** *Nguyễn Tinh Dung – Khoa Hoá, Đại học Sư phạm Hà nội*	1
2	**PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VON-AMPE VÀ QUÁ TRÌNH CHIẾT CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ** *Từ Văn Mặc- Đại học Bách khoa Hà nội*	7
3	**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH DẠNG LIÊN KẾT VẾT KIM LOẠI TRONG MẪU NƯỚC TỰ NHIÊN BẰNG CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ** *Trịnh Xuân Giản*, Vũ Đức Lợi*, Phạm Gia Môn*, Lê Đức Liêm*** ** Viện Hoá học-TT KHTN & CNQG* *** Trường Đại học Mỏ Địa chất Hà nội*	14
	TIỂU BAN CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ	
1	**KIỂM TRA NHANH CHẤT LƯỢNG LỚP PHỦ HỮU CƠ** *Phạm Huy Quỳnh, Hoàng Anh Tuấn, Lê Phú Niệm, Lê Xuân Quế** *Viện KTPKKQ, *Viện KTNĐ, NCST*	19
2	**PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN ANOT (ASV) XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI As(III), Hg(II) TRÊN ĐIỆN CỰC MÀNG Au-exsitu** *Nguyễn Thị Huệ, Lê Ngọc Anh, Trịnh Xuân Giản, Nguyễn Khắc Lam* *Viện Hoá học – Trung tâm KHTN & CNQG*	23
3	**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ KHÍ THẢI NO_2 VÀ MỐI TƯƠNG QUAN GIỮA TỐC ĐỘ THẢI KHÍ NO_2 VỚI ĐỘ BỀN HOÁ HỌC CỦA VẬT LIỆU GỐC NITROXENLULO** *Đỗ Ngọc Khuê* Phan Bích Thuỷ* Trần Văn Chung* Phạm Mạnh Thảo*** ** Trung tâm KHKT & CN Quốc phòng* *** Khoa Hoá-Lý KT- Học viện Kỹ thuật quân sự*	28
4	**POLYME DẪN ĐIỆN TRONG NGHIÊN CỨU ĐẦU DÒ SINH HỌC** *Lê Lan Anh, Đỗ Việt Anh và Nguyễn Thị Quỳnh Anh –* *Viện Hóa học - TTKHTN&CNQG*	32
5	**XÁC ĐỊNH CYANUA BẰNG PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ XUNG VI PHÂN SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC Ag/Ag_2S** *Nguyễn Bá Hoài Anh[a], Michael Sharp[b]* *[a] Bộ Môn Hóa Phân Tích, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên Tp.HCM* *[b] Bộ Môn Hóa Phân Tích, Đại Học Umea, Thụy điển*	37
6	**KHẢO CỨU PHƯƠNG PHÁP THÊM CHUẨN VÀ ÁP DỤNG ĐỂ XÁC ĐỊNH CÁC ION BẰNG ĐIỆN CỰC MÀNG CHỌN LỌC, BÀN LUẬN, LẬP TRÌNH, KẾT QUẢ ÁP DỤNG** *Nguyễn Bá Hoài Anh, Cù Thành Long* *Bộ môn hóa phân tích trường đại học KHTN Tp Hồ Chí Minh*	42
7	**ĐIỆN CỰC THAN MỀM VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE XUNG VI PHÂN QUÉT THẾ NHANH.** *Trần Chương Huyến, Phạm Thị Ngọc Mai, Nguyễn Thị Kim Thường* *Bộ môn Hoá học Phân tích - Đại học KHTN - Đại học Quốc gia Hà Nội*	52
8	**NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG CỰC MÀNG THUỶ NGÂN EX SITU ĐỂ XÁC ĐỊNH VẾT MỘT SỐ KIM LOẠI THEO PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN HẤP PHỤ** *Nguyễn Văn Hợp, Nguyễn Thị Huệ, Nguyễn Hải Phong** *Từ vọng Nghi, Hoàng Thọ Tín **, Lê Quốc Hùng**** ** Khoa Hoá, trường Đại học Khoa học - Đại học Huế* *** Khoa Hoá, Trường ĐHKHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội* **** Viện Hoá, TT KHTN & CNQG*	56

9 **NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH CRÔM BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN HẤP PHỤ DÙNG CỰC MÀNG THUỶ NGÂN** 62
Lê Quốc Hùng - Viện hóa học, Trung tâm KHTN và CNQG
Nguyễn Thị Huệ, Nguyễn Văn Hợp, Nguyễn Hải Phong, Trần Văn Nhạn
Khoa Hóa, Đại học khoa học, Đại học Huế

10 **CÁC ĐẶC TÍNH VON - AMPE HOÀ TAN HẤP PHỤ (AdSV) CỦA pp'-DDT TRONG NỀN TETRAETYLAMONI BROMUA (TEABr) VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHÂN TÍCH VẾT** 68
Nguyễn Khắc Lam, Lê Ngọc Anh, Nguyễn Thị Huệ, Hoàng Hữu Cường,
Tống Thị Thanh Thuỷ, Trần Thắm.
Viện Hoá học- Trung tâm KHTN & CNQG

11 **NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH TẠO MẦM TINH THỂ LỚP MẠ ĐIỆN HOÁ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN CỰC XUNG DÒNG** 73
Lê Xuân Quế - Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, TTKHTN&CNQG, Hà nội, Việt nam

12 **NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH NITRAT DƯỚI DẠNG NITROPHENOLDISULFONIC ACID BẰNG PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ XUNG VI PHÂN** 77
Nguyễn Phước Thành, Nguyễn Bá Hoài Anh, Võ Diệp Thanh Thủy, Trần Quốc Bảo
Bộ môn Hóa Phân Tích, Đại học Khoa học Tự nhiên Tp. Hồ Chí Minh

13 **NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH GIÁN TIẾP NITRITE DƯỚI DẠNG DIPHENYLNITROSAMINE BẰNG PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ XUNG VI PHÂN** 81
Nguyễn Phước Thành, Nguyễn Bá Hoài Anh, Trần Quốc Bảo, Võ Diệp Thanh Thủy
Bộ môn Hóa Phân tích - Khoa Hóa - Trường ĐH Khoa học Tự nhiên Tp. HCM

14 **NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM HIỆU ỨNG VON-AMPE HOÀ TAN HẤP PHỤ CATÔT TRONG HỆ DUNG DỊCH CHỨA Co^{2+}, NO_2^-, N-NITROSDIPHENYLAMIN (N-NODPA) VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG NÓ TRONG PHÂN TÍCH** 85
Nguyễn Tống Hoàng Oanh, Đỗ Ngọc Khuê, Trần Văn Chung
Trung tâm KHKT&CNQS

15 **XÁC ĐỊNH TÍNH CHẤT CỦA POLYANILIN CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ** 90
Lê Xuân Quế, Phạm Đình Đạo, Đỗ Trà Hương, Nguyễn Hữu Tình***
*Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Hà nội, *ĐHSP Thái nguyên, **ITIMS*

16 **NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH PdII BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN HẤP PHỤ XUNG VI PHÂN** 95
Nguyễn Hải Phong, Nguyễn Văn Hợp -Khoa Hoá, Đại học Khoa học, Đại học Huế
Từ Vọng Nghi, Hoàng Thọ Tín- Khoa Hoá, Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội

17 **SỬ DỤNG VON AMPE VÒNG ĐA CHU KỲ NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG CỦA PHỤ GIA POLYME DẪN TRONG ĐIỆN CỰC ÂM La(Ni-M)5** 101
Lê Xuân Quế, Lưu Tuấn Tài, Nguyễn Phú Thuỷ*, Nguyễn Hữu Tình**
Viện kỹ thuật nhiệt đới, ITKHTN&CNQG, Hà nội
Trung tâm quốc tế đào tạo về khoa học vật liệu (ITIMS)

18 **CHẾ TẠO THIẾT BỊ CÓ GHÉP NỐI MÁY TÍNH CHO PHÂN TÍCH KIM LOẠI THEO PHƯƠNG PHÁP THẾ – THỜI GIAN (CHRONOPOTENTIOMETRY)** 106
*Từ Vọng Nghi * - Lê Bảo Hưng *, Lê Quốc Hùng **- Trần Lan Hương ***
**Khoa Hoá học - Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội*
19 ***Viện Hoá học - Trung tâm KHTN&CNQG*

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CHỌN LỌC ION AMONI TRẠNG THÁI RẮN TRÊN CƠ SỞ POLIPIROL 110
Đỗ Phúc Quân, Chu Xuân Quang, Phạm Hùng Việt
Trung tâm Hoá học môi trường- Đại học KHTN, ĐHQG Hà nội

TIỂU BAN CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH QUANG HỌC

1 **ĐÁNH GIÁ THÀNH PHẦN CÂN BẰNG TRONG CÁC HỆ PHỨC TẠP CỦA AXIT, BAZƠ** 116

III. HỆ CÓ CHỨA CÁC AXIT- BAZƠ PHÂN LI NHIỀU NẤC

Nguyễn Tinh Dung [1], Đặng ứng Vận [2], Hồ Văn Tám [3]

[1] Khoa Hóa. Trường Đại Học Sư Phạm Hà Nội

[2] Hội đồng Quốc Gia Giáo Dục

[3] Trường Cao Đẳng Sư Phạm Tp Hồ Chí Minh

2 **NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH VI LƯỢNG MOLIPĐEN TRONG LƯỢNG LỚN VONFRAM.** 122

Lâm Ngọc Thụ, Lê Văn Dung - Khoa Hoá - Đại học Quốc Gia - Hà Nội

3 **NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC CỦA MỘT SỐ ION KIM LOẠI : ĐỒNG(II), CHÌ (II), CADIMI (II) VÀ KẼM (II)] VỚI 4-(2-PYRIDYLAZO)-REZOCXIN (PAR) VÀ ỨNG DỤNG CHÚNG VÀO VIỆC PHÂN TÍCH NƯỚC THẢI.** 126

Dương Quang Phùng, Bùi Thu Thủy, Nguyễn Thanh Thúy, Nguyễn Thị Nguyệt, Đỗ Văn Huê - Khoa Hoá , Đại học Sư phạm Hà Nội

4 **XÁC ĐỊNH ĐỘ NHẠY TRẮC QUANG (LƯỢNG TỐI THIỂU XÁC ĐỊNH ĐƯỢC) CỦA PHẢN ỨNG MÀU GIỮA Bi^{3+} VÀ I^- TRONG MÔI TRƯỜNG NaCl.** 130

Nguyễn Tinh Dung, Đặng Xuân Thư, Huỳnh Văn Trung

Khoa hoá - Đại học Sư phạm Hà nội

5 **NGHIÊN CỨU CÁC PHỨC ĐA LIGAN TRONG HỆ PAN - Au (III) - L - RƯỢU IZOAMYLIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT - TRẮC QUANG** 134

Hồ Viết Quý, Trương Vận, Dương Quang Phùng

Khoa Hoá, Đại học sư phạm Hà Nội.

6 **PHÂN TÍCH DƯỢC PHẨM BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ MCA** 138

Trịnh Văn Quỳ, Trần Việt Hùng và cộng sự - Viện Kiểm nghiệm.

7 **NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG SỬ DỤNG THUỐC THỬ 4 - (PYRIDYL-2'- AZO) - RESORCINOL (PAR) TRONG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT THUỶ NGÂN** 142

Chu Xuân Anh, Đỗ Quang Trung, Nguyễn Xuân Trung, Phan Huy Hoằng, Nguyễn Thị Hải

Khoa Hoá học, Đại học Khoa nọc Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

8 **CƠ SỞ CHỌN LỌC TRONG PHÂN TÍCH VI LƯỢNG MANGAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG HỌC XÚC TÁC** 146

Trần Thị Minh Nguyệt (a) và Nguyễn Văn Xuyến (b)

a - Viện khoa học vật liệu, Trung tâm khoa học tự nhiên và công nghệ quốc gia

b - Khoa công nghệ hoá học, Trường đại học bách khoa Hà Nội

9 **NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC ĐA-LIGAN TRONG HỆ Nd^{3+}-4-(2-PYRIDYLAZO)-REZOXIN(PAR)-CCl_3COOH BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG** 150

Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Văn Phúc - Trường ĐHSP-Đại Học Huế

10 **ỨNG DỤNG CÁC PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ UV/VIS ĐẠO HÀM VÀ ĐẠO HÀM TỶ ĐỐI ĐỂ PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG MỘT SỐ THUỐC NHIỀU THÀNH PHẦN** 154

Trịnh Văn Quỳ, Đặng Trần Phương Hồng và cộng sự

Viện Kiểm nghiệm - Bộ Y tế

11 **KẾT HỢP PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH QUANG PHỔ PHÁT XẠ VÀ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ ĐỂ PHÂN TÍCH CÁC KIM LOẠI THÀNH PHẨM** 158

Nguyễn Văn Định - Dương Ái Phương - Nguyễn Văn Đến

12 **ĐÁNH GIÁ THÀNH PHẦN CÂN BẰNG TRONG CÁC HỆ PHỨC TẠP CỦA AXIT – BAZƠ IV. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHỨA PHỨC HIĐROXO CỦA CÁC ION KIM LOẠI** 162

Nguyễn Tinh Dung, Đặng ứng Vận, Hồ Văn Tám

13 **XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI MỘT SỐ NGUYÊN TỐ HỌ LANTAN BẰNG** 168

PHƯƠNG PHÁP PHIROD CẢI TIẾN
Trần Tứ Hiếu, Phạm Luận - Đại học KHTN - ĐHQG Hà nội
Trần Thức Bình - Đại học Khoa học - Đại học Huế

14 **SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP ĐO QUANG ĐỂ ĐỊNH LƯỢNG OSTHOL VÀ CURCUMIN** 174
Nguyễn Thế Dũng, Lê Minh Hà*, Phạm Đình Tị*, Hoàng Văn Phiệt*, Trịnh Xuân Giản***
** Viện Hoá học các Hợp chất thiên nhiên – Trung tâm KHTN&CNQG*
*** Viện Hoá học – Trung tâm KHTN&CNQG*

15 **KIỂM TRA SỰ PHÂN BỐ KẾT QUẢ ĐO MẬT ĐỘ QUANG DUNG DỊCH THUỐC THỬ 4-(-2 PYRIDYLAZO)-REZORXIN VÀ ĐÁNH GIÁ ĐỘ CHÍNH XÁC CỦA PHÉP ĐO TRÊN PHỔ QUANG KẾ BIOCHROM 4060** 177
Đỗ Văn Huê -Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh
Nguyễn Tinh Dung - Đại học Sư phạm Hà nội.

16 **XÁC ĐỊNH VI LƯỢNG IỐT BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG ĐỘNG HỌC XÚC TÁC. HỆ I-[CLOPROMAZIN – H_2O_2]** 182
Hoàng Trọng Sĩ, Trần Tứ Hiếu**, Nguyễn Văn Phương***, Hoàng Cao Thắng**
** Đại học Y khoa - Đại học Huế*
*** Đại học KHTN - ĐHQG Hà nội*
**** Đại học Khoa học - Đại học Huế*

17 **XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG VÀNG TRONG MẪU ĐỊA CHẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHÁT XẠ NGUỒN PLASMA CAO TẦN CẢM ỨNG ICP – AES** 187
Dương Minh Đức, Nguyễn Tiến Lượng, Đỗ Thị Thìn,
Trung tâm phân tích thí nghiệm Địa chất
Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu - Đại học KHTN ĐHQG Hà nội

18 **ÁP DỤNG KĨ THUẬT TRẮC QUANG ĐẠO HÀM BẬC HAI ĐỂ XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI URAN VÀ THORI TRONG MẪU** 193
Nguyễn Xuân Chiến, Trần Kim Trang, Huỳnh Văn Trung – Viện Công nghệ xạ hiếm

19 **CHIẾT NITRAT TRONG RAU BẰNG LÒ VI SÓNG VÀ XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CỦA NÓ BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG** 20[illegible]
Phạm Huy Đồng, Ngô Huy Du – Viện Hoá học Công nghiệp
Trần Tứ Hiếu - Đại học KHTN - ĐHQG Hà nội

TIỂU BAN PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

1 **MỘT SỐ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH NƯỚC MƯA TẠI LÀO CAI TRONG THỜI GIAN QUA VÀ NHỮNG ĐÁNH GIÁ BAN ĐẦU** 205
Nguyễn Quốc Tuấn, Mai Thị Hạ, Nguyễn Ngọc Châm
Phòng Môi trường, Trung tâm KTTC-ĐL-CL 1

2 **ĐẢM BẢO CHẤT LƯỢNG KIỂM SOÁT CHẤT LƯỢNG TRONG CÁC HOẠT ĐỘNG PHÂN TÍCH THỬ NGHIỆM** 213
Nguyễn Quốc Tuấn – Phòng Môi trường, Trung tâm KTTC-ĐL-CL 1

3 **KIM LOẠI NẶNG TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC, MỘT SỐ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH KLN TRONG NƯỚC AO, HỒ KHU VỰC HÀ NỘI** 219
Trần Hồng Côn, Chu Thị Thu Hiền – Khoa Hoá, Đại học KHTN-ĐHQG Hà nội
Đồng Kim Loan – Khoa Môi trường, Đại học KHTN-ĐHQG Hà nội

4 **NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CHỌN LỌC ION NITRAT TRẠNG THÁI RẮN TRÊN CƠ SỞ POLIPIROL SỬ DỤNG CHO PHÂN TÍCH ĐIỆN THẾ TRONG DÒNG CHẢY** 223
Đỗ Phúc Quân, Đinh Duy Hải, Nguyễn Thị Hồng Hạnh, Phạm Hùng Việt – Trung tâm Hoá học Môi trường, Đại học KHTN-ĐHQG Hà nội

5 **NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH TỔNG DICLODIPHENYLTRICLOETAN (DDTS) TRONG NƯỚC Ở PHÁ TAM GIANG – CẦU HAI- THỪA THIÊN HUẾ** 229
Nguyễn Xuân Khoa, Nguyễn Thuý Ngọc**, Nguyễn Xuân Trung**, Phạm Hùng Việt***
** Khoa Hoá - Đại học khoa học - Đại học Huế*
*** Khoa Hoá - Đại học KHTN - ĐHQG Hà nội*

6	**XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI NẶNG TRONG MỘT SỐ NÔNG SẢN VÀ MÔI TRƯỜNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ** *Nguyễn Văn Hải – Khoa Hoá - Đại học sư phạm Hà Nội* *Phạm Hồng Anh - Đại học Nông nghiệp I Hà nội* *Trần Thị Nữ - Trung tâm KHTN & CNQG*	234
7	**NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG CỦA CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT ANION VỚI THUỐC THỬ FUCSIN BAZƠ TRONG PHA HỮU CƠ LÀ 1,2 - DICLOÊTAN** *Trần Thị Hồng - Viện Hoá học các hợp chất thiên nhiên* *Trần Tứ Hiếu - Đại học Khoa học tự nhiên - ĐHQG Hà nội* *Ngô Huy Du - Viện Hoá học công nghiệp*	240
8	**VỀ MỨC ĐỘ NHIỄM KHÁNG SINH, GLUCOCORTICOID TRONG THỊT GIA CẦM, GIA SÚC, THỦY SẢN PHÂN TÍCH TẠI TRUNG TÂM PHÂN TÍCH THÍ NGHIỆM- TP.HỒ CHÍ MINH** *Chu Phạm Ngọc Sơn (a), Phạm Thị Ánh (a), Chu Văn Hải (a),* *Nguyễn Lâm Kiều Diễm (a), Nguyễn Thị Vân Hải (b)* *a Trung tâm phân tích thí nghiệm- TP. Hồ Chí Minh* *b Trường đại học sư phạm Cần Thơ*	245
9	**XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NƯỚC TRONG CHẤT "O"BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KARLFISCHER** *Nguyễn Ngọc Cẩm, Phạm Huy Quỳnh, Hoàng Anh Tuấn - Viện kỹ thuật PK –KQ*	250
10	**VAI TRÒ CỦA KHOA HỌC PHÂN TÍCH TRONG NGHIÊN CỨU TÍCH LŨY SINH HỌC CỦA KIM LOẠI NẶNG TRONG ĐỘNG - THỰC VẬT THỦY SINH** *Lê Lan Anh, Phạm Gia Môn, Bùi Đức Hưng, Vũ Đức Lợi, Lê Trường Giang,* *Đỗ Việt Anh, Trịnh Anh Đức và Nguyễn Lê Phú - Viện Hoá Học,* *Nguyễn Quốc Thông, Đặng Đình Kim - Viện Công nghệ Sinh học*	255
11	**ỨNG DỤNG TẢO VÀ BÙN HOẠT TÍNH TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHĂN NUÔI LỢN** *Nguyễn Phú Cường, Đặng Xuyến Nhu, Dương Hồng Oanh* *Trung tâm Sinh học Thực nghiệm – Viện Nghiên cứu ứng dụng công nghệ*	262
12	**XÁC ĐỊNH ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG NƯỚC ĐẾN ĂN MÒN NHÔM TRONG AXÍT NITRIC** *Phạm Huy Quỳnh, Hoàng Anh Tuấn, Lê Xuân Quế* *Viện KTPKQ, *Viện KTNĐ, NCS*	267
13	**KHẢO SÁT VÀ BƯỚC ĐẦU ĐÁNH GIÁ TÌNH HÌNH NHIỄM KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC NGẦM KHU VỰC HÀ NỘI** *Trần Hồng Côn, Khoa Hóa học, ĐHKHTN, Đại học Quốc gia Hà nội* *Nguyễn Thị Chuyên, Khoa Hóa học, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên,* *Đồng Kim Loan, Khoa Môi trường, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên,*	271
14	**KIM LOẠI NẶNG TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC, MỘT SỐ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ TẠI KHU VỰC HÀ NỘI.** *Trần Hồng Côn, khoa Hóa học, Trường ĐH KHTN, Đại học Quốc gia hà nội,* *Đồng Kim Loan, khoa Môi trường, Trường ĐH KHTN, ĐH Quốc gia Hà nội,* *Chu Thị Thu Hiền, khoa Hóa học, Trường ĐH KHTN, ĐH Quốc gia Hà nội,*	275
15	**PHƯƠNG PHÁP TẠO MÀNG QUANG XÚC TÁC TiO_2 TRÊN SILICAGEL, THỦY TINH VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHÂN HỦY CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ** *Nguyễn Thị Huệ* H.Taoda*** **Viện Hoá học -Trung tâm KHTN&CNQG* *** Phòng vật liệu đa chức năng- Viện Nghiên cứu Công nghiệp Quốc gia Nagoya, Nhật bản*	279
16	**ỨNG DỤNG CÁC KỸ THUẬT PHÂN TÍCH HẠT NHÂN ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG CUNG CẤP IỐT CHO CƠ THỂ THEO CHẾ ĐỘ DINH DƯỠNG HIỆN NAY CỦA NGƯỜI DÂN HUYỆN LẠC DƯƠNG, TỈNH LÂM ĐỒNG** *Nguyễn Ngọc Tuấn, Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Đà lạt* *Bùi Duy Cam, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà nội*	284

17 NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION CRÔM TRÊN CHITIN 288
Đỗ Quang Trung, Nguyễn Xuân Trung, Lương Ngọc Thuỳ và Trần Đại Thanh
Khoa Hoá học, Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

18 NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG Ô NHIỄM ARSEN TRONG NƯỚC NGẦM MỘT SỐ GIẾNG KHOAN HÀ NỘI BẰNG PHƯƠNG PHÁP BẠC DIETYLDITHIOCARBAMAT (Ag - DDC) 292
Nguyễn Thị Phương Thảo, Trần Quốc Trung
Viện Hoá Học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia

19 ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHENOL-HYPOCLORITXÁC ĐỊNH AMONI TRONG NƯỚC NGẦM 296
Đỗ Quang Trung, Nguyễn Xuân Trung, Nguyễn Hoàng, Nguyễn Thị Minh Lợi, Đặng Ngọc Sơn - Khoa Hoá học, Đại học KHTN-Đại học Quốc gia Hà Nội

20 SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH MIỄN DỊCH ĐỂ ĐÁNH GIÁ VAI TRÒ CỦA HỆ BỔ THỂ TRONG VIỆC ĐÀO THẢI CHẾ PHẨM DẪN THUỐC LOẠI LIPOSOMES 300
Trần Minh Hương, Hiroshi Kiwada***
** Viện Khoa học hình sự*
***Graduate School of Pharmaceutical Sciences, the University of Tokoshima, Japan*

TIỂU BAN CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH VÀ SẮC KÍ

1 CHẾ TẠO VÀ SỬ DỤNG BỘ TÍCH GÓP TRONG PHÂN TÍCH Hg BẰNG PHƯƠNG PHÁP CV-AAS 304
Nguyễn Văn Đông, Cà Thành Long
Bộ Môn Hóa Phân Tích, Khoa Hóa, ĐHKHTN, ĐHQG Tp. Hồ Chí Minh

2 PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ THƠM DỄ BAY HƠI TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HEADSPACE - GC / FID 309
Ngô Trọng Hiền, Trần Văn Huệ, Phạm Thị Ánh
Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm TP. Hồ Chí Minh

3 ĐỊNH TÍNH PHẨM MÀU AZO TRONG VẢI, DA 313
Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Văn Thới
Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm TP HCM

4 ĐẶC ĐIỂM PHỔ KHỐI CỦA MỘT SỐ THIOSEMICARBAZONE 317
Chu Đình Kính(1), Dương Tuấn Quang(2), Bùi Thu Hoài(1), Nguyễn Thị Phương Chi(3), Đỗ Xuân Đồng(1)
(1) Viện Hoá Học - Trung tâm KHTN & CNQG, (2) Đại học Huế, (3) Viện Hoá học các hợp chất thiên nhiên - Trung tâm KHTN & CNQG

5 XÁC ĐỊNH ĐỘC TỐ SINH HỌC BIỂN OKADAIC ACID TRONG NGHÊU BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG VỚI ĐẦU DÒ KHỐI PHỔ 322
Trần Thị Như Trang, Nguyễn Thanh Khuyến*, Chu Phạm Ngọc Sơn***
** Trường đại học Khoa học Tự nhiên Tp. Hồ Chí Minh*
*** Trung tâm Phân tích và Thí nghiệm Tp. Hồ Chí Minh*

6 XÁC ĐỊNH N-METHYL CARBAMAT TRONG MỘT SỐ RAU QUẢ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG CAO ÁP-ĐẦU DÒ HUỲNH QUANG-CÓ SỬ DỤNG KỸ THUẬT TẠO DẪN XUẤT SAU CỘT 326
Trần Thị Kiều Anh, Phạm Thị Ánh**, Phạm Hoàn Vũ**, Nguyễn Thanh Khuyến**
** Đại học Khoa học Tự nhiên, 227 Nguyễn Văn Cừ Q5 TP Hồ Chí Minh*
*** Trung Tâm Phân Tích Thí Nghiệm, 2 NguyễnVăn Thủ Q1, TP Hồ Chí Minh*

7 XÁC ĐỊNH N-METHYL CARBAMAT TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG CAO ÁP-ĐẦU DÒ KHỐI PHỔ 330
Trần Thị Kiều Anh, Phạm Thị Ánh**, Phạm Hoàn Vũ**, Nguyễn Thanh Khuyến**
** Đại học Khoa học Tự nhiên, 227 Nguyễn Văn Cừ Q5 TP Hồ Chí Minh*
*** Trung Tâm Phân Tích Thí Nghiệm, 2 NguyễnVăn Thủ Q1, TP Hồ Chí Minh*

8 **PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ THƠM DỄ BAY HƠI TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HEADSPACE - GC / FID** 334

Ngô Trọng Hiển, Trần Văn Huệ, Phạm Thị Ánh
Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm TP. Hồ Chí Minh
Số 2 Nguyễn Văn Thủ, Q.1, TP.Hồ Chí Minh

9 **XÁC ĐỊNH RIÊNG RẼ Hg-HỮU CƠ VÀ Hg-VÔ CƠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CV-AMALGAM-AAS** 338

Nguyễn Văn Đông, Cù Thành Long.
Bộ Môn Hóa Phân Tích. Khoa Hóa. ĐHKHTN. ĐHQG Tp. Hồ Chí Minh

10 **BẰNG KỸ THUẬT SẮC KÝ LỎNG HIỆU NĂNG CAO (HPLC) KHẢO SÁT ALCALOID CHIẾT TỪ LÁ CÂY TRINH NỮ HOÀNG CUNG (C. LATIFOLIUM L. AMARYLLIDACEAE) VỚI DETECTOR PHOTO DIODE ARRAY(P.D.A)** 343

Võ Thị Bạch Huệ, Ngô Văn Thu, Nguyễn Khắc Quỳnh Cứ (a)
Hà Diệu Ly, Nguyễn Ngọc Vinh (b)
(a):Khoa Dược - Đại học Y dược Thành phố HCM
(b): Phòng Vật lý – Phân viện Kiểm nghiệm Thành phố HCM.

11 **XÁC ĐỊNH DƯ LƯỢNG THUỐC TRỪ SÂU HỮU CƠ CLOR TRONG MẪU THỦY HẢI SẢN, THỊT BÒ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ KẾT HỢP VỚI KỸTHUẬT LY TRÍCH TRÊN PHA RẮN (SPE-GC/ECD)** 347

Ngô Trọng Hiển, Trần Văn Huệ, Phạm Thị Ánh
Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm TP. Hồ chí Minh

12 **XÁC ĐỊNH TỶ LỆ THÀNH PHẦN HYDROCARBON MẠCH HỞ TRONG SÁP ONG TINH LUYỆN BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ GHÉP KHỐI PHỔ (GC-MS)** 351

Nguyễn Hồng Liên, Chu Phạm Ngọc Sơn
Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm TP. Hồ Chí Minh

13 **PHÂN TÍCH CÁC TAXOID TỪ LÁ CÂY THÔNG ĐỎ TAXUS WALLICHIANA ZUCC. BẰNG LC-MS** 355

Nguyễn Hữu Toàn Phan, Nguyễn Thị Diệu Thuần, Hoàng Thị Đức, Nguyễn Đình Trung
Phân viện Sinh học tại Đà Lạt
Nguyễn Công Hào - Viện Sinh học nhiệt đới

14 **PHÂN TÍCH THIAMIN TRONG CÁM BẰNG PHƯƠNG PHÁP HPLC-ĐẦU DÒ HUỲNH QUANG** 360

Huỳnh Thị Tuyết Hương, Nguyễn Thị Hồng Hiếu , Phạm Thị Ánh,
Chu Phạm Ngọc Sơn - Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm

15 **PHÂN TÍCH ĐỒNG THỜI NHIỀU VITAMIN TRONG DƯỢC PHẨM BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG HIỆU NĂNG CAO** 364

Thái Phan Quỳnh Như và Cộng sự - Phòng Hoá lý 1, Viện Kiểm nghiệm

16 **MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ROTENONE TRONG CÂY DERRIS ELLIPTICA BENTH** 368

Phan Phước Hiền, Nguyễn Công Hào**, Mai Đình Trị***
** Viện Lúa Đồng bằng Sông Cửu Long*
*** Viện Sinh học Nhiệt đới*

17 **PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN DI MAO QUẢN VÙNG XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM** 374

Nguyễn Văn Ri – Khoa Hoá, Đại học KHTN - ĐHQG Hà nội

18 **TÁCH VÀ LÀM GIÀU ĐẤT HIẾM BẰNG TRAO ĐỔI CATION KHI XÁC ĐỊNH RIÊNG BIỆT TỪNG NGUYÊN TỐ TRONG MẪU ĐỊA CHẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ PHÁT XẠ PLASMA ICP-AES** 381

Vũ Hoàng Minh và cộng sự, Phạm Luận**, Trần Tứ Hiếu**, Lê Bá Thuận****
** Trung tâm phân tích thí nghiệm địa chất*
*** Khoa Hoá, Đại học KHTN - ĐHQG Hà nội*
**** Viện Công nghệ xạ hiếm*

TIỂU BAN CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VẬT LÍ

1 **PHÂN TÍCH SỰ TẠO THÀNH DUNG DỊCH RẮN TRONG HỆ $LaCu_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ – CeO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ RONGHEN** 387
Lê văn Huân, Lê Thị Cát Tường, Phạm Gia Ngữ, Nguyễn Việt Quang Hưng, Nguyễn Văn Châm, Trần Quế Chi
Viện Khoa học Vật liệu – Trung tâm KHTN&CNQG

2 **VẬT LIỆU POLYME TRÊN CƠ SỞ VINYLSACARIT II- BẢO VỆ NHÓM HYDROXYL CHO 2,3:4,5-DI-O-ISOPROPYLIDEN -1(4-VINYL PHENYL)-D-GLUCO-D-MANNO)-PENTITOL** 391
Võ Thành Phong - Viện Khoa học Vật liệu - Trung tâm KHTN và CNQG

3 **XÁC ĐỊNH URANIUM, THORIUM TRONG KHẨU PHẦN ĂN (KPA) CỦA NGƯỜI VIỆT NAM BẰNG PHƯƠNG PHÁP KÍCH HOẠT NƠTRON CÓ XỬ LÍ HOÁ** 397
Nguyễn Ngọc Tuấn, Nguyễn Mộng Sinh, Nguyễn Giảng –
Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà lạt

4 **NGHIÊN CỨU ĐỘ NHIỄM XẠ VÀ KIM LOẠI NẶNG TRONG BỤI KHÍ VÀ CẶN LẮNG NƯỚC MƯA BẰNG KỸ THUẬT HẠT NHÂN** 401
Trương Thị Ân, Trần Đức Thiệp*, Phạm Đức Khuê*, Nguyễn Tuấn Khải*, Lưu Tam Bát***
** Viện Vật lý - Trung tâm KHTN và CNQG*
*** Viện Hoá học Quân sự*

5 **NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỦA MỘT VÀI HỢP CHẤT PHỨC CIS - DIAMIN PLATIN(II) BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT VÀ PHỔ KHỐI LƯỢNG** 406
Nguyễn Thị Phương Chi - Chu Đình Kính* - Trần Thị Đà***
**Viện Hóa học - Trung tâm KHTN & CNQG; **Trường ĐHSP Hà nội*

6 **NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NITƠ TRONG NITROXENLULO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐO NHIỆT LƯỢNG CHÁY** 410
Ngô Văn Giao- Học viện Kỹ thuật quân sự
Đỗ Ngọc Khuê - Trung tâm khoa học kỹ thuật và công nghệ quân sự

7 **XÁC ĐỊNH VẾT MỘT SỐ KIM LOẠI Cu, Mn, Zn, Hg, Cd, As, U VÀ Th TRONG CÁC NGUỒN NƯỚC TỰ NHIÊN BẰNG KĨ THUẬT PHÂN TÍCH HẠT NHÂN** 414
Nguyễn Văn Sức, Nguyễn Văn Hùng*, Nguyễn Thị Như Mai**, Hồ Thị Bích Ngọc***
**Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Đà lạt*
*** Khoa Hóa Trường Đại học Đà lạt*

8 **NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHỤ GIA Pr VÀ Pr9 ĐẾN QUÁ TRÌNH PHÓNG NẠP CỦA ĐIỆN CỰC ÂM $La(Ni\text{-}M)_5$** 420
Lê Xuân Quế, Lưu Tuấn Tài, Nguyễn Phú Thuỷ*, Nguyễn Hữu Tình**
Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, TTKHTN&CNQG, Hà nội
**Trung tâm quốc tế đào tạo về khoa học vật liệu (ITIMS)*

9 **XÁC ĐỊNH ẢNH HƯỞNG CỦA Cr, Cu VÀ Si TỚI TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC ÂM $LaNi_{4,5}M_{0,5}$ TRONG PIN NẠP Ni-MH** 425
Lưu Tuấn Tài, Lê Xuân Quế, Hoàng Tú, Nguyễn Thị Nụ*
*ITIMS, BGD&ĐT ; *VKTNĐ, TTKHTN&CNQG, Hà nội*

10 **CHẤT THÊM Si VÀ PHƯƠNG PHÁP ORD VỚI TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC ÂM $La(Ni\text{-}M)_5$ TRONG PIN NẠP Ni-MH** 429
Lưu Tuấn Tài, Lê Xuân Quế, Hoàng Tú, Nguyễn Thị Nụ*
*ITIMS, BGD&ĐT ; *VKTNĐ, TTKHTN&CNQG, Hà nội,*

11 **PHÂN TÍCH CẤU TẠO CÁC HỢP CHẤT FOMAZAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ ĐIỆN TỬ VÀ PHỔ KHỐI LƯỢNG** 434
Nguyễn Đình Triệu - Khoa Hóa-Trường Đại học KHTN, ĐHQG Hà nội

12 NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC TINH THỂ BÁN DẪN NHIỆT ĐIỆN NUÔI BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TINH NHANH – Ủ TÁI KẾT TINH TRONG TRƯỜNG GRADIENT NHIỆT ĐỘ 441
Lê Công Quý – Viện Khoa học Vật liệu – Trung tâm KHTN&CNQG

13 XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN HOÁ HỌC, CẤU TRÚC CỦA TUAMALIN LỤC YÊN BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT, NHIỄU XẠ TIA X VÀ PHỔ RAMAN CỦA CHÚNG 445
Phạm Gia Ngữ, Nguyễn Tiến Tài*, Phan Vĩnh Phúc**, Nguyễn Xuân Nghĩa****
** Viện Hoá học – Trung tâm KHTN&CNQG*
*** Viện Khoa học Vật liệu - Trung tâm KHTN&CNQG*

14 CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG CHÍNH KHI XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM RIÊNG BIỆT BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ PHÁT XẠ PLASMA ICP – AES 449
Vũ Hoàng Minh, Nguyễn Tiến Lương*, Nguyễn Thị Bé*, Nguyễn Ngọc Yến*, Phạm Luận**, Lê Bá Thuận*****
** Trung tâm phân tích thí nghiệm địa chất*
*** Khoa Hoá, Đại học KHTN - ĐHQG Hà nội*
***** Viện Công nghệ xạ hiếm*

15 HOẠT ĐỘNG TIÊU CHUẨN HOÁ TRONG LĨNH VỰC MÔI TRƯỜNG Ở VIỆT NAM 455
Nguyễn Thị Hoan – Trung tâm TC-ĐL-CL I

16 XÁC MINH CẤU TRÚC CỦA AGLYCON G6 (TMND4) BẰNG KHỐI LƯỢNG (MS) VÀ PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN (NMR) 464
Phạm Văn Thanh (1), Phạm Kim Mãn (1), Chu Đình Kính (2), Nguyễn Xuân Dũng (3)
(1) Viện Dược liệu - Bộ y Tế
(2) Viện Hoá học - Trung tâm KHTN & CNQG
(3) Trung tâm GD - PT sắc ký Việt Nam

17 XÁC ĐỊNH VANADI TRONG DẦU MỎ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG HỌC XÚC TÁC (ĐHXT) DỰNG HỆ PHẢN ỨNG CLOPROMAZIN – BROMAT VÀ AXIT CITRIC LÀM CHẤT HOẠT HOÁ 469
Nguyễn Văn Ly, Ngô Huy Du**, Trần Tử Hiếu****, Hoàng Thị Xuyến**
** Đại học Khoa học - Đại học Huế*
*** Viện Hoá học Công nghiệp*
***** Đại học KHTN - ĐHQG Hà Nội*

GIẢNG DẠY HÓA HỌC PHÂN TÍCH Ở CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM (*)

Nguyễn Tinh Dung
Khoa Hóa - ĐHSP Hà Nội

SUMMARY

TEACHING ANLYTICAL CHEMISTRY AT PEDAGOGICAL UNIVERSITIES

Teaching Analytical Chemistry at Pedagogical Universities must achieve its objective not only fundamental science but pedagogic professional skills also. These requirements are closely concerned with each other and must be grasped thoroughly in all activities of teaching process, from building programme, writing textbooks to renovating the organization and teaching method.

I. VỊ TRÍ BỘ MÔN HÓA HỌC PHÂN TÍCH TRONG KHUNG CHƯƠNG TRÌNH GIẢNG DẠY HÓA HỌC Ở CÁC TRƯỜNG ĐHSP :

Mục tiêu đào tạo của khoa Hóa các trường Đại Học Sư Phạm (ĐHSP) là trang bị các kiến thức cơ bản, hiện đại về hóa học để sinh viên (SV) sau khi ra trường có khả năng giảng dạy tốt ở trường phổ thông trung học (PTTH), và có tiềm lực để khi cần thiết có thể làm tốt các công tác khác trong ngành hóa học (giảng dạy ở Cao Đẳng, Đại Học, làm công tác nghiên cứu hóa học).

Theo truyền thống, hóa học phân tích là một trong các ngành cơ bản của hóa học có nhiệm vụ cung cấp cơ sở lí thuyết về các phương pháp phân tích và trang bị hệ thống kĩ năng thực nghiệm phân tích để giúp SV học tập tốt ở các bộ môn khác của hóa học, và có khả năng giải quyết các nhiệm vụ nghiên cứu khoa học (NCKH) do thực tế đề ra.

Ngoài ***yêu cầu cơ bản*** nói trên, việc giảng dạy hóa học phân tích ở các trường ĐHSP còn phải đáp ứng ***yêu cầu nghiệp vụ***, mà nội dung chủ yếu là [1]:

1. Trang bị các kiến thức cơ bản, hiện đại về môn học phải dạy ở PTTH (cả lí thuyết và thực nghiệm).
2. Bồi dưỡng năng lực phân tích, tổng hợp, khả năng diễn đạt và truyền thụ kiến thức cho học sinh (HS).
3. Rèn luyện ý chí và bồi dưỡng năng lực tự học, tự nghiên cứu.
4. Bồi dưỡng phẩm chất đạo đức, lòng yêu nghề, yêu khoa học, năng lực giáo dục HS thông qua hoạt động giảng dạy và các hoạt động khác.

Hai yêu cầu "cơ bản" và "nghiệp vụ" nói trên liên quan chặt chẽ với nhau và phảidược quán triệt trong toàn bộ quá trình giảng dạy của môn học từ giảng dạy lí thuyết, bài tập, thực hành, hướng dẫn nghiên cứu, cả trong nội dung và phương pháp giảng dạy[1].

Hóa học phân tích với nhiều ưu thế của mình đã được coi là một trong các bộ môn cơ bản quan trọng trong giảng dạy hóa học ở ĐHSP [2, trang 4] và hệ thống chương trình giảng dạy hóa học phân tích cho hệ Đại học [2, trang 94] và hệ Sau Đại

(*) Một phần nội dung của báo cáo này đã được thông báo tại hội thảo "Nâng cao chất lượng đào tạo giáo viên" của trường ĐHSP Hà Nội: Nguyễn Tinh Dung, *Giảng dạy hóa phân tích theo định hướng sư phạm*, Hội thảo nâng cao chất lượng đào tạo giáo viên phục vụ sự nghiệp công nghiệp hóa - hiện đại hóa đất nước, Hà Nội, 1996.

học [3,4] do Bộ Giáo Dục ban hành trước đây và về sau này đã quán triệt các quan điểm cơ bản nêu ở trên.

II. ĐẶC THÙ SƯ PHẠM TRONG GIẢNG DẠY HÓA HỌC PHÂN TÍCH :

Tính sư phạm được quán triệt trong toàn bộ hoạt động giảng dạy từ việc xây dựng chương trình, lựa chọn nội dung giảng dạy , cải tiến phương pháp và tổ chức hoạt động giảng dạy.

1. Chương trình hóa học phân tích được đặt đúng vị trí trong toàn bộ khung chương trình giảng dạy hóa học ở trường ĐHSP theo nguyên tắc [2, trang 3] "*cố gắng đưa sớm một cách hợp lý việc giảng dạy các quy luật của hóa học*" để "*các bộ môn giảng dạy các đối tượng cụ thể xem xét và lý giải các quá trình hóa học*" và "*hết sức tránh trùng lặp trong nội dung giảng dạy của các bộ môn, trong trường hợp thật cần thiết thì phải tổ chức hợp lý các vòng giảng dạy để truyền thụ vững chắc kiến thức cơ bản cho sinh viên*".

Theo tinh thần này "Hóa phân tích" được dạy ngay sau "Hóa cơ sở" (Hóa đại cương) và dạy song song với "Hóa lý" để có thể vận dụng các định luật cơ sở của hóa học đồng thời tạo điều kiện cho các bộ môn đi sau sử dụng các phương pháp phân tích trong giảng dạy bộ môn mình.

2. Các phần của chương trình bộ môn được sắp xếp hợp lý bảo đảm tính liên tục, tính hệ thống và tính đặc thù của môn học tạo sự nhất quán cả về lý thuyết và thực hành, đồng thời có sự nối tiếp trong đào tạo, vừa bảo đảm tính thiết thực, vừa bảo đảm tính hiện đại [1].

Chẳng hạn, phần ***lí thuyết cơ sở*** (cân bằng ion) cho hệ Đại học, chủ yếu trình bày các quy luật về tương tác ion trong dung dịch nhằm phục vụ cho việc tìm hiểu các phản ứng cụ thể giữa các ion, đồng thời tạo cơ sở để giải đoán các quy trình phân tích. Mặt khác, người học cũng được trang bị công cụ để dự đoán và đánh giá phản ứng trong dung dịch các chất điện li [5,6], rất cần cho việc giảng dạy ở PTTH. Ở đây, việc xem xét các cân bằng chủ yếu được giới hạn ở các trường hợp đơn giản để có thể áp dụng các phương pháp tính toán bán định lượng hoặc tính gần đúng [7,8] để giải thích hiện tượng. Chuyên đề "***Cơ sở hóa phân tích***" cho hệ Sau Đại học [3, trang 173] được nâng cao lên khi đề cập đến các phương pháp tính cân bằng một cách tổng quát, chính xác để giải thích đầy đủ hiện tượng đối với các hệ phức tạp bất kì.

Chuyên đề "***Hóa học phân tích trong giảng dạy hóa học ở PTTH***" lại đi sâu vào vận dụng lý thuyết cơ sở để xem xét các trường hợp cụ thể về phản ứng trong dung dịch thường gặp trong giảng dạy ở PTTH.

Với 16 trong tổng số 120 đơn vị học trình (đv) dành cho khoa học cơ bản, nội dung của hóa học phân tích bao gồm:

Hệ Đại học: Lí thuyết cân bằng ion (4 đv); Thực hành nghiên cứu tính chất và phản ứng ion trong dung dịch (2 đv); Lí thuyết và thực hành về các phương pháp định lượng hóa học (5 đv); Lí thuyết và thực hành về một số phương pháp phân tích hóa lí (5 đv).

Hệ Sau Đại học: Ngoài phần chung "Các phương pháp vật lí và hóa lí trong hóa học" (4 đv),"Xử lí thống kê kết quả thực nghiệm" (2 đv), còn có các chuyên đề bộ môn: "Cơ sở hóa học phân tích" (4 đv); "Hóa học phân tích với việc giảng dạy hóa học ở PTTH" (3 đv); "Một số phương pháp phân tích quang học" (3 đv); "Một số phương pháp phân tích điện hóa" (3 đv); "Các phương pháp tách và phân chia" (3 đv); "Phức chất và thuốc thử hữu cơ" [illegible]

3. Trên cơ sở đặc thù của bộ môn, khai thác các nội dung có liên quan để củng cố, hệ thống hóa và mở rộng các kiến thức cần cho việc giảng dạy ở PTTH.

Về nguyên tắc, việc giảng dạy phải bao đảm tính hệ thống, tính đặc thù của môn học. Tuy vậy, cần có ý thức thường trực trong việc kết hợp **tính cơ bản** với **tính nghiệp vụ** ngay cả trong nội dung giảng dạy. Chẳng hạn, phần thực hành "Phân tích định tính" có nội dung chủ yếu là nghiên cứu tính chất của các ion và vận dụng chúng để xây dựng các sơ đồ để tách, nhận biết các ion trong các hỗn hợp khác nhau. Để kết hợp tốt hơn giữa việc cung cấp kiến thức về Hóa phân tích với việc củng cố các kiến thức cơ bản cần cho việc giảng dạy ở PTTH, học phần này được đổi thành "***Thực hành nghiên cứu các phản ứng ion trong dung dịch***" với nhiệm vụ chủ yếu là nghiên cứu tính chất và phản ứng của các ion trên cơ sở vận dụng lí thuyết cân bằng ion để giải thích và dự đoán hiện tượng. Để nhất quán với phần lí thuyết cân bằng ion, tính chất của các ion được trình bày dưới dạng 4 loại phản ứng chính: axít-bazơ, oxi hóa-khử, tạo phức và tạo hợp chất ít tan [9]. Việc phân tích hỗn hợp các nhóm ion chỉ là một bài tập vận dụng để phát triển tư duy hóa học hơn là một bài tập thuần túy về phân tích. Việc sắp xếp các nhóm ion để nghiên cứu dựa vào tính chất axít-bazơ của chúng mà không dựa vào tính tan của các sunfua như trong sơ đồ phân tích cổ điển [10]. Ngoài việc nghiên cứu tính chất và phản ứng của các ion, SV còn được tiến hành thí nghiệm minh họa các quy luật về cân bằng ion đã được học trong lí thuyết [7]. Trong chương trình "***Các phương pháp phân tích định lượng hóa học***" đã vận dụng lí thuyết cân bằng ion để giải đoán các điều kiện phản ứng cụ thể dùng trong định lượng [11], sử dụng điều kiện proton trong tính toán đường chuẩn độ và sai số chuẩn độ, tính ảnh hưởng của pH tới quá trình chuẩn độ oxi hóa-khử, tạo phức vv... Song song với việc tính toán theo quy tắc dương lượng đã sử dụng rộng rãi định luật hợp thức với mục đích giúp cho SV làm quen với các phép tính tương tự trong giảng dạy ở PTTH [12].

Chương trình "***Một số phương pháp phân tích lí hóa***" nhằm cung cấp cho SV (hệ Đại học) một số phương pháp phân tích phổ biến thường gặp nhất (phương pháp trắc quang, điện thế, điện phân, cực phổ, sắc ký...) để học tập, nghiên cứu ở các bộ môn khác và để tiến hành các đề tài NCKH, làm luận văn tốt nghiệp. Mặc dầu vậy, việc dạy các vấn đề lí thuyết về các phương pháp phân tích lí hóa đã được kết hợp chặt chẽ với việc minh họa các vấn đề lí thuyết cơ sở và các vấn đề trực tiếp giảng dạy ở PTTH: phản ứng điện hóa tại các điện cực, quá trình xảy ra trong pin, lí thuyết và kỹ thuật đo pH vv... Lí thuyết cổ điển về điện phân đã được chú ý đúng mức đồng thời với việc trình bày kỹ về lí thuyết quá thế nhằm giúp SV hiểu và dự đoán đúng các quá trình xảy ra khi điện phân, rất cần cho việc giải quyết các bài toán về điện phân thường gặp ở PTTH [13,14].

4. Tạo cho SV năng lực và thói quen xem xét các vấn đề giảng dạy một cách toàn diện, khoa học và chính xác để tìm ra cách trình bày đơn giản nhưng đúng đắn.

Thông thường khi giải các bài tập về cân bằng ion cũng như các bài tập về hóa học nói chung, để đơn giản người ta thường chỉ tập trung vào quá trình chính cần quan tâm và loại bỏ các yếu tố phụ (hoặc chỉ vận dụng lí thuyết cổ điển để giải thích hiện tượng). Tuy vậy, sự đơn giản hóa này chỉ được chấp nhận sau khi đã xem xét toàn diện vấn đề và thấy các giả thiết gần đúng là hợp lí. Điều này không chỉ đòi hỏi ở người thầy kiến thức hóa học vững chắc mà còn phải có tư duy nghề nghiệp nhạy bén. Năng lực

này phải được hình thành trong suốt quá trình đào tạo ở tất cả mọi khâu giảng dạy, từ thấp đến cao, từ dễ đến khó.

Chẳng hạn, khi giải các bài toán về cân bằng ion, SV phải mô tả toàn bộ các cân bằng có thể xảy ra, đánh giá bán định lượng (dựa vào hằng số cân bằng và nồng độ cấu tử có trong hệ) để lựa chọn quá trình chủ yếu và sau đó tính toán định lượng với các mức độ gần đúng khác nhau để kết luận về bản chất hiện tượng. Bằng cách đó sẽ giúp các thầy giáo tương lai khả năng phân tích, lựa chọn các bài tập (cả lí thuyết và thực hành) đơn giản phù hợp với trình độ HS nhưng đúng đắn và chính xác về mặt khoa học. Ví dụ, để giải bài tập "tính nồng độ H_2SO_4 có pH=4 [15], đương nhiên với kiến thức về điện li ở lớp 11 HS chỉ có thể giải theo cách đơn giản nhất: coi H_2SO_4 phân li hoàn toàn ở cả 2 nấc và tính ra nồng độ của axit là 5.10^{-5} *M*. Tuy vậy, thầy giáo phải hiểu được tính gần đúng của cách giải: nếu bỏ qua hiệu ứng lực ion mà chỉ kể đến nấc phân li thứ 2 của H_2SO_4 ($K_{HSO_4^-} = 10^{-2}$) thì nồng độ axit tính ra là $5{,}025.10^{-5}$ *M* và sai số mắc phải là 0,5%. Dĩ nhiên ở đây sai số không đáng kể và hoàn toàn có thể chấp nhận được. Nhưng nếu thầy giáo muốn cho tính nồng độ dung dịch H_2SO_4 có pH ví dụ bằng 2, thì lại phải hết sức thận trọng vì cách giải gần đúng ở trên sẽ phạm sai số xấp xỉ 25% ! Cũng vậy, khi cho các bài toán về điện phân, nếu chỉ dừng lại ở lí thuyết cổ điển thì trong nhiều trường hợp, dự đoán lí thuyết sẽ không phù hợp với hiện tượng xảy ra trong thực tế. Do đó thầy giáo phải vận dụng lí thuyết về quá thế và từ đó lựa chọn các điều kiện thực nghiệm thích hợp (lựa chọn điện cực, thay đổi nồng độ, pH...) để có thể giải thích hiện tượng bằng lí thuyết đơn giản về điện phân.

Tương tự như thế, đa số các bài tập về tính toán định lượng trong hóa học đều xuất phát từ những dữ kiện ban đầu về thành phần các chất để sau hàng loạt biến hóa hóa học thì tính toán sản phẩm phản ứng hoặc ngược lại. Thực chất đây là những bài tập về phân tích định lượng vì các biến hóa ở đây đều liên quan nhất định tới các quy trình phân tích (khối lượng, thể tích). Do đó thầy giáo phải nắm vững và vận dụng được kiến thức về phân tích định lượng để đề ra những biến hóa hợp lí nhất, phù hợp với thực tế.

5 . Rèn luyện năng lực tự học, khả năng độc lập nghiên cứu, bồi dưỡng lòng yêu khoa học, yêu nghề.

Một trong các nội dung định hướng sư phạm là bồi dưỡng lòng yêu nghề cho SV, mà điều này có liên quan chặt chẽ với việc rèn luyện lòng yêu thích khoa học hóa học, ý thích tìm tòi sáng tạo trong chuyên môn. Vì vậy cần khai thác các đặc thù của môn học để xây dựng cho SV tác phong khoa học nghiêm túc, năng lực độc lập nghiên cứu, từ đó kích thích hứng thú tìm tòi sáng tạo trong học tập. Tinh thần này phải được quán triệt đầy đủ trong việc cải tiến nội dung và phương pháp giảng dạy. Chẳng hạn, khâu thực nghiệm về "Nghiên cứu các phản ứng ion trong dung dịch" có thể thực hiện theo hai cách. Cách đơn giản nhất là cung cấp tỉ mỉ tính chất các ion, kèm theo các phản ứng cụ thể [10], việc thực hành tại phòng thí nghiệm có mục đích chủ yếu là minh họa các tính chất đã nêu. Cách thứ hai mang tính chất tìm tòi, nghiên cứu được thực hiện theo các bước sau [9]:

- Cung cấp cho SV quy tắc chung về tương tác ion trong dung dịch làm chìa khóa để dự đoán các phản ứng sẽ xảy ra theo các tính chất đã cho.

- Trình bày các tính chất khái quát của các nhóm và các ion riêng lẻ (tính chất axit-bazơ, oxi hóa-khử, kết tủa, tạo hợp chất ít tan v.v...) mà không mô tả từng phản ứng cụ thể.

- Hướng dẫn các động tác thực nghiệm cụ thể kèm theo yêu cầu phải thực hiện (quan sát, so sánh, kết luận v.v...).

- SV chuẩn bị đề cương thực nghiệm mà nội dung là kế hoạch hóa công việc phải làm tại phòng thí nghiệm theo một sơ đồ đã cho, dự đoán các hiện tượng và phản ứng sẽ xảy ra (dựa theo tài liệu đã được cung cấp).

- Tiến hành thực nghiệm và kiểm tra đối chiếu kết quả thực nghiệm với dự đoán lí thuyết và kết luận.

Cách làm này đòi hỏi thầy và trò phải lao động công phu hơn nhưng tạo được cho SV năng lực và thói quen độc lập nghiên cứu, kích thích được hứng thú học tập.

Trong thực nghiệm về "***Phân tích định lượng hóa học***" và "***Các phương pháp phân tích lí hóa***" mà nội dung chủ yếu là minh họa một phương pháp phân tích đã học, việc bố trí cho mỗi SV một mẫu phân tích khác nhau (dung dịch có nồng độ đã cho, mẫu chất rắn có thành phần xác định) sẽ góp phần tạo cho SV thói quen làm việc độc lập, tự tin, tránh ỷ lại dựa dẫm và phần nào cũng gây được hứng thú học tập.

6 . Rèn luyện các kĩ năng thực hành cơ bản về hóa học. Đây là một nội dung quan trọng về rèn luyện tay nghề sư phạm. Các thầy giáo phải có năng lực tiến hành thành thạo các thí nghiệm biểu diễn, hướng dẫn tốt HS làm các bài thực hành hóa học và chủ động, sáng tạo tổ chức thực hành trong các điều kiện không phải hoàn toàn thuận lợi của các phòng thí nghiệm ở các trường PTTH. Muốn vậy phải có chương trình rèn luyện thường xuyên tay nghề cho SV thông qua việc giảng dạy của tất cả các bộ môn. Thực hành hóa phân tích liên quan đến các kĩ năng cơ bản về thực nghiệm hóa học thông thường (như thực hiện phản ứng trong dung dịch, quan sát hiện tượng, đun nóng, lọc, rửa, hòa tan, kết tinh, cô đặc v.v...) cho đến các kĩ năng chính xác (như cân, đo thể tích, thao tác trên máy đo v.v...).

Việc rèn luyện kĩ năng thực nghiệm phải được thực hiện thường xuyên, có kế hoạch và phải được coi là một nội dung giảng dạy của bộ môn (kể cả việc xây dựng các bài thực hành riêng về các kĩ năng thực nghiệm quan trọng như sử dụng cân, dụng cụ đo thể tích, cách pha chế dung dịch có nồng độ chính xác v.v...). Để có kết quả, phải cho SV hiểu sâu sắc ý nghĩa của các kĩ năng thực nghiệm, ảnh hưởng của việc không tuân theo các kĩ năng cơ bản đến kết quả thực nghiệm. Cần làm cho người học nhớ rằng, muốn thành thạo về kĩ năng thì phải nắm rất vững nội dung thực hành và ngược lại khi đã thành thạo về thao tác thực nghiệm thì sẽ rất hứng thú và sẽ thu được kết quả tốt trong học tập thực nghiệm.

7 . Rèn luyện phẩm chất đạo đức của người thầy giáo. Thông qua hoạt động giảng dạy của bộ môn, đặc biệt là thông qua khâu thực hành hóa phân tích có thể rèn luyện những phẩm chất cần thiết của người thầy giáo như ý thức tổ chức kỷ luật, tính trung thực, tác phong khách quan, khoa học, tính độc lập tự chủ trong lao động v.v...

Những nội dung này phải được thể hiện trong tổ chức hướng dẫn thí nghiệm, trong đánh giá SV và cũng tạo cho SV ý thức rèn luyện mình thông qua việc học tập thực nghiệm. Ở đây, yếu tố quan trọng là sự gương mẫu về đạo đức tác phong, sự nghiêm túc về khoa học và sự tận tuy với nghề nghiệp của cán bộ giảng dạy.

KẾT LUẬN

Việc giảng dạy hóa học phân tích ở các trường ĐHSP phải đạt cả hai yêu cầu ***khoa học cơ bản*** và ***nghiệp vụ sư phạm***. Hai yêu cầu này liên quan mật thiết với nhau và phải được quán triệt trong toàn bộ hoạt động giảng dạy: xây dựng chương trình, nội dung giảng dạy, biên soạn giáo trình, cải tiến tổ chức và phương pháp giảng dạy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Tinh Dung - "Để giảng dạy có chất lượng cao ở Đại học Sư phạm cần quán triệt hơn nữa tính nghiệp vụ trong giảng dạy khoa học cơ bản" - Hội thảo khoa học quốc gia các trường ĐHSP lần thứ 2. Vinh 12/1998, trang 115-122.

2. Bộ Giáo dục, Cục Đào tạo và Bồi dưỡng- Kế hoạch và chương trình các môn học khoa Hoá Trường Đại Học Sư Phạm hệ 4 năm đào tạo theo hình thức tập trung (ban hành theo QĐ 757/QĐ ngày 21.7.1984 của Bộ Giáo dục. Hà Nội, 1984.

3. Bộ Giáo dục, Cục Đào tạo và Bồi dưỡng- Chương trình Sau Đại học, Ngành Hóa, Hà Nội, trang 162-168, 1982.

4. Bộ Giáo dục và Đào tạo. ĐHQG, ĐHSP Hà Nội- Chương trình đào tạo thạc sĩ hóa học, 1997.

5. Nguyễn Tinh Dung - "Dự đoán và đánh giá phan ứng trong dung dịch các chất điện li" trong "Tài liệu nâng cao và mở rộng kiến thức hóa học phổ thông trung học". Hội Hóa học, NXBGD, Hà Nội, 1999, trang 77-131.

6. Nguyễn Duy Ái, Nguyễn Tinh Dung, Trần Thành Huế, Trần Quốc Sơn -"Phản ứng trong dung dịch các chất điện li" trong "Một số vấn đề chọn lọc của hóa học, tập hai, trang 86-165, NXBGD, Hà Nội, 1999; tái bản 2000.

7. Nguyễn Tinh Dung - Hóa học phân tích. Phần 1: Lí thuyết cơ sở (Cân bằng ion). NXBGD. Hà Nội. 1977; tái bản 1981; Hoá học phân tích. Cân bằng ion. NXBGD. Hà Nội. 2000.

8. Nguyễn Tinh Dung - Bài tập hóa học phân tích. NXBGD. Hà nội. 1982.

9. Nguyễn Tinh Dung - Hóa học phân tích. Phần 2: Phan ứng ion trong dung dịch nước. NXBGD. Hà Nội. 1986; tái bản 2000.

10. N.I. Bloc - Phân tích định tính hóa học. Tập II. NXBGD. Hà Nội. 1970.

11. Nguyễn Tinh Dung - Hóa học phân tích. Phần 3: Các phương pháp định lượng hóa học. NXBGD. Hà Nội. 1981; tái bản 2000.

12. Nguyễn Tinh Dung - Sử dụng định luật hợp thức trong tính toán hóa học. "Hóa học và Công nghiệp hóa chất". Số 2 (59), trang 3-5 (2000).

13. Hồ Viết Quý, Nguyễn Tinh Dung - Các phương pháp phân tích lí hóa. ĐHSP Hà Nội. 1991.

14. Nguyễn Tinh Dung, Lê Thị Vinh, Trần Thị Yến, Đỗ Văn Huê - Một số phương pháp phân tích hóa lí. ĐHSP TP Hồ Chí Minh. 1995.

15. Đỗ Tất Hiển, Đinh Thị Hồng - Bài tập hoá học lớp 11. NXBGD. Hà Nội. 1998, bài 43, trang 8.

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VON-AMPE VÀ QUÁ TRÌNH CHIẾT CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

TỪ VĂN MẶC *ĐHBK Hà nội*

SUMMARY

VOLTAMMETRIC METHODE OF ANALYSIS AND THE EXTRACTION OF ORGANIC CONPOUNDS

Report presented voltammetric methode of analysis and utilisation to study process of extraction of organic conpounds. It was shownd that with suitable selection of conditions of determination as: slection of electrodes, regimes of electrodes, supporting analyte solution etc... the voltammetric methode can be favourably utilised to study process of extraction of organic conpounds.

I. MỞ ĐẦU

Phương pháp chiết các hợp chất hữu cơ được sử dụng từ khá lâu đời, khá phổ biến (đặc biệt ở các nước phương Đông như Việt nam, Trung quốc, Triều tiên...) để sản xuất các loại dược liệu, bào chế các dược phẩm, sản xuất nguyên liệu để chế các mỹ phẩm...v.v...[1-8]. Dù quá trình chiết các hợp chất hữu cơ được sử dụng phổ biến trong thực tiễn đời sống và hoạt động sản xuất nhưng còn khá hiếm các công trình nghiên cứu một cách hệ thống quá trình chiết các hợp chất hữu cơ. Một trong các lý do giải thích tình hình nêu trên có thể còn thiếu các phương pháp đủ tin cậy, tiện lợi để xác định nồng độ các chất hữu cơ trong những điều kiện hết sức phức tạp trong các pha sau khi chiết các hợp chất hữu cơ.

Để xác định nồng độ các chất hữu cơ ở nồng độ lớn, thường người ta hay dùng phương pháp phân tích thể tích [10]. Tuy nhiên phương pháp phân tích thể tích không đủ chọn lọc cho việc phân tích các hợp chất hữu cơ trong các điều kiện phức tạp. Mặt khác trong quá trình chiết thường thì nồng độ chất nghiên cứu trong các pha khá thấp nên phương pháp phân tích thể tích không thích hợp làm cho việc nghiên cứu các hợp chất hữu cơ.

Có nhiều tác giả đã cố gắng nghiên cứu các phương pháp quang phổ đo quang trong miền tử ngoại (phổ UV) nhưng phương pháp không đủ chọn lọc và độ nhạy không cao [11]. Một cố gắng khác là sử dụng quá trình tạo hợp chất màu của hợp chất hữu cơ với các thuốc thử khác nhau (hữu cơ, vô cơ) [12-14]. Các phương pháp này tuy có độ nhạy khá cao nhưng cũng gặp nhiều khó khăn do điều kiện phân tích quá nghiêm ngặt không thích hợp khi sử dụng nghiên cứu quá trình chiết nên chỉ có một số ít trường hợp cho kết quả phù hợp [14].

Trong những năm gần đây xuất hiện kỹ thuật phương pháp sắc ký (khí, lỏng) hiệu quả cao đã cho kết quả khả quan khi phân tích các hợp chất hữu cơ [15-17], nhưng khi ứng dụng vào mục đích nghiên cứu quá trình chiết các hợp chất hữu cơ thì phương pháp sắc ký lại xuất hiện các khó khăn riêng.

Từ nhiều năm trước đã có nhiều tác giả đề nghị sử dụng phương pháp cực phổ cổ điển để phân tích các hợp chất hữu cơ trong các điều kiện khác nhau (chọn dung dịch nền, pH...) có thể tiến hành phân tích nhiều hợp chất hữu cơ khác nhau, đặc biệt trong điều kiện có mặt các dung môi hữu cơ. Đây là một ưu điểm lớn khi ứng dụng phương pháp cực phổ nghiên cứu qúa trình chiết . Tuy nhiên còn thiếu các công trình đi sâu hơn vào việc phân tích các hợp chất trong nhiều đối tượng khác nhau . Độ nhạy của phương pháp cực phổ cổ điển khi xác định các hợp chất hữu cơ thường không đủ cao (chỉ thích hợp để xác định các dung dịch có nồng độ $\geq 10^{-4}$ mol.l^{-1}) .

Trong báo cáo này chúng tôi giới thiệu phương pháp von-ampe xác định các hợp chất hữu cơ.

II. PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE PHÂN TÍCH CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

Thông thường để một hợp chất hữu cơ có thể xác định bằng phương pháp cực phổ thì trong phân tử hợp chất đó phải có nhóm chức có hoạt tính điện cực (trên anot hay catot). Các nhóm chức chính có hoạt tính điện cực được nêu lên ở bảng 1 [28]

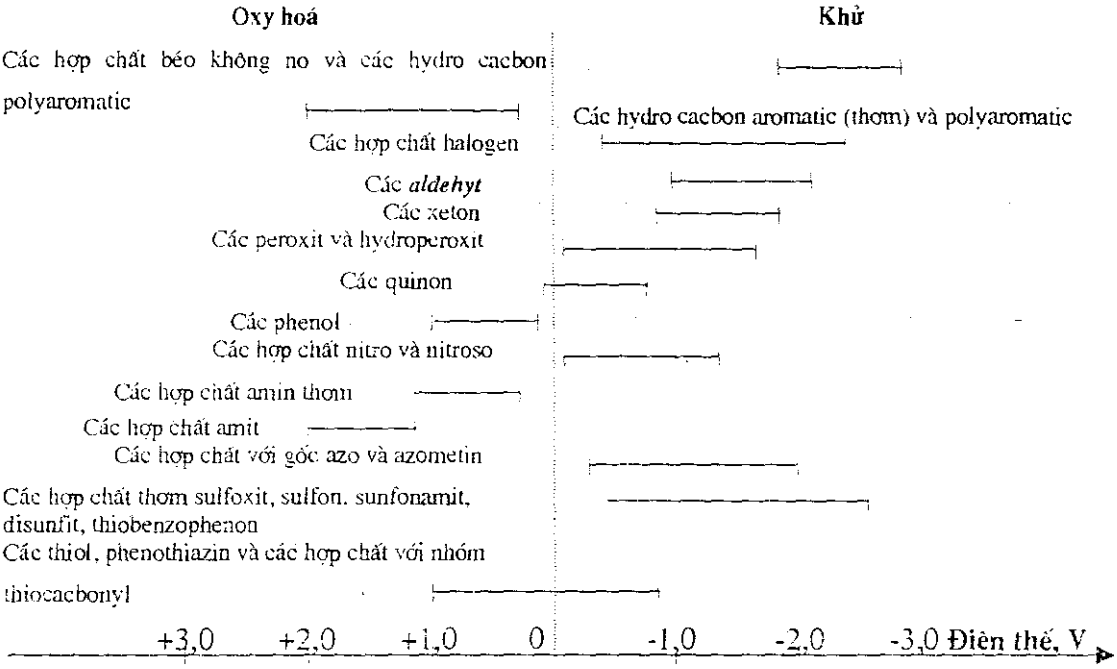
Bảng 1: Các nhóm chức có hoạt tính điện cực

Nhóm khử	Hợp chất
>C = C <	Các hydrocacbon không no
C ≡ C	
>C - X	Các halogenua hữu cơ (trừ các florua)
C = O	Các aldehyt, xeton, quinon mạch thẳng, mạch vòng
- O - C -	Các hợp chất peroxit
- NO_2, -NO	Các hợp chất nitro và azo
> C = N	Hợp chất họ piridin, oxim
- S - S -	Hợp chất họ disunfua
- SO-	Các hợp chất lưu huỳnh họ sunfin, sunfon
- SO_3	
- SO_2NH -	
- C - Me	Các hợp chất cơ kim
Nhóm oxy hoá	
- Ar - C - H	Các hydrocacbua thơm
- OH	Các hợp chất họ phenol
- Ar - NH_2	Amin thơm
- CO - N <	Các amit

Ngoài ra còn có một số hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh như các tion, unition, tiocacbamit, tioure v..v.. có tác dụng với ion Hg^{2+} nên cũng có phản ứng điện cực với các loại cực giọt Hg và có thể xác định bằng phương pháp cực phổ.

Các đặc trưng chính của quá trình điện cực các hợp chất hữu cơ có thể xảy ra theo sơ đồ 1.

Sơ đồ 1: Các đặc trưng điện cực của một số hợp chất hữu cơ



Quá trình khử thường được thực hiện trên điện cực giọt Hg hoặc vài loại điện cực rắn. Quá trình oxy hoá thường được thực hiện trên các loại vi điện cực rắn như điện cực Pt, các loại điện cực cacbon , các kim loại quý khác.v..v..

Với phương pháp cực phổ cổ điển người ta chỉ có thể đạt đến độ nhạy 10^{-4} mol.l^{-1}.

Trong những năm gần đây với sự phát triển của kỹ thuật đã cho phép nâng cao độ nhạy của phương pháp von-ampe lên nhiều bậc với độ chính xác chấp nhận được . Nhờ kỹ thuật phương pháp von-ampe, việc phân tích các hợp chất vô cơ đã đạt đến độ nhạy của các phương pháp phân tích nhạy nhất (đến độ nhạy 10^{-9}M hoặc nồng độ bé hơn).

Trong lĩnh vực các hợp chất hữu cơ, phương pháp von-ampe cũng đạt đến độ nhạy rất cao. Nhờ có sự phát triển mạnh mẽ của kỹ thuật, trong những năm gần đây đã xuất hiện các kiểu máy phân tích von-ampe với các bộ xử lý rất linh hoạt, cho phép người phân tích có thể nhanh chóng xác định các điều kiện phân tích tối ưu về: chọn loại điện cực và các chế độ điện cực, chọn dung dịch nền v..v..máy có thể thông báo kịp thời các thông tin đánh giá một cách khách quan về các chọn lựa đã đặt ra cho máy. Máy có thể làm việc với các dung dịch nền trong môi trường nước, môi trường không nước (như môi trường rượu, dioxan, môi trường hỗn hợp rượu nước.v..v..), đó là điều kiện rất thuận lợi khi ứng dụng phương pháp von-ampe vào mục đích kiểm tra quá trình chiết. Trong kỹ thuật phân tích von-ampe xuất hiện phương pháp tích luỹ chất nghiên cứu trên loại điện cực bằng quá trình hấp phụ [29]. Đây là một kỹ thuật cho phép tăng độ nhạy của phương pháp phân tích lên nhiều bậc. Phương pháp có thể áp dụng cho các hợp chất vô cơ lẫn hữu cơ. Theo các thông báo, nhờ biện pháp này người ta có thể đạt đến độ nhạy có độ phát hiện tối thiểu đến 10^{-11}M [28,29].

Với kỹ thuật phương pháp von-ampe, khi chọn được các điều kiện tối ưu về loại điện cực, dung dịch nền, chế độ giáng điện thế lên điện cực chế độ đo dòng, tốc độ quét thế v.v...người ta có thể khống chế để quá trình xảy ra với $E_{1/2}$ thích hợp, nhờ đó có thể tăng độ chọn lọc của các kết quả phân tích.

III. ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE VÀO MỤC ĐÍCH KIỂM TRA QÚA TRÌNH CHIẾT CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ .

Như chúng tôi đã trình bày , mặc dù phương pháp chiết các hợp chất hữu cơ đã được tự phát sử dụng trong cuộc sống từ khá lâu đời [1,4] nhưng còn khá hiếm các công trình nghiên cứu chiết các hợp chất hữu cơ một cách có hệ thống (từng hợp chất, từng lớp hợp chất) mà khó khăn trong việc thực hiện kiểm tra quá trình chiết là một nguyên nhân quan trọng .

Các hợp chất hữu cơ có chứa các nhóm chức như trình bày ở bảng 1 là những loại hợp chất thuộc các họ andehyt, xeton, hydro cacbon, mecaptan, các ancaloit [20-27] là những loại hợp chất tồn tại khá phổ biến trong tự nhiên và có nhiều ảnh hưởng đến cuộc sống. Yêu cầu phân tích, chiết xuất các loại hợp chất nêu trên là một đòi hỏi của cuộc sống, đặc biệt trong việc sản xuất dược liệu, bào chế dược phẩm, điều chế các nguyên liệu cho công nghiệp các hợp chất hữu cơ, đánh giá chất lượng môi trường sống.v..v...

Trong những năm gần đây với việc sử dụng máy phân tích von-ampe kiểu Metrohm chúng tôi đã tiến hành việc nghiên cứu quá trình chiết các hợp chất hữu cơ họ andehyt thuộc các andehyt no mạch thẳng, andehyt vòng và dị vòng [30-32] và đã thu được các kết quả bước đầu. Các kết quả thu được còn hạn chế nhưng cũng cho thấy khả năng ứng dụng phương pháp von-ampe cho việc nghiên cứu quá trình chiết các hợp chất hữu cơ. Các kết quả nghiên cứu được trình bày khái quát trong [33,38]. Trong sơ đồ 2 chúng tôi giới thiệu nét chính của chương trình xác định andehyt trên máy Metrohm.

Sơ đồ 2: Chương trình xác định andehyt

Method: Andehyt **MONITORING** * READY *
Title : Xac dinh Andehyt trong dung dich Std.Add.

Remark 1: Xac dinh Andehyt trong dung dich Std.Add.
Remark 2: 8.0 mL (ruou:nuoc):= 1:1 + 2mL dddem tetraetylamin iodua 0.1M

Run mode	determination				Run	0
User name	dir				Stand address	1
Auto.sample	off	0	of	160	Determinaton	08170957.dtm
Auto.batch	off	0	of	*		99-08-17 09:57:40
Start interval				0.0h	Modified	no
Det.storage	on	81.5% free			Sample table	-

Pos.	Ident.1/S1	Ident.1/S2	Ident.1/S3	Method.call	Sample size/SO
					0.1mL

Method: Andehyt .mth **OPERATION SEQUENCE**
Title : Xac dinh Andehyt trong dung dich Std.Add.

Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters

1	DOS/M		V.added	10.000mL		
2	REM		8.0 mL (ruou:nuoc):= 1:1 + 2mL dddem 0.1M			
3	PURGE					
4	STIR	300.0	Rot.speed	2000/min		
5	SMPL>M		V.fraction	0.100mL	V.total	1L
6	(ADD					
7	NOP	10.0				
8	OPURGE					
9	STIR	30.0	Rot.speed	2000/min		
10	SEGMENT		Segm.name	Benzald		
11	ADD>M		Soln.name	Ben-Std	V.add	0.100mL
12	ADD)2					
13	END					

Method: Andehyt **SEGMENT** Andehyt

	Instructions	t/s	Main parameters			Auxiliary parameters		
1	OPURGE							
2	OSTIR							
3	(REP							
4	DME		Drop size	4		Meas.cell	normal	
5	DPMODE		U.ampl	-50	mV	t.meas	20.0	ms
			t.step	0.30	s	t.pulse	40.0	ms
6	SWEEP	11.1	U.start	-1480	mV	U.step	6	mV
			U.end	-1680	mV	Sweep rate	20	mV/s
7	REP)0							
8	PURGE							
9	STIR		300.0 Rot.speed		2000/min			
10	OMEAS		U.standby		mV			
11	END							

IV. TRIỂN VỌNG CỦA PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE PHÂN TÍCH CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ.

Ngày nay với các kiểu máy phân tích von-ampe mới cho phép người ta thực hiện việc phân tích các lớp hợp chất hữu cơ một cách thuận tiện. Đây là lĩnh vực hiện nay đang còn ít được khai thác. Về mặt phân tích định lượng, đây là phương pháp cho phép phân tích các hợp chất hữu cơ có độ nhạy rất cao, khi chọn được điều kiện thực nghiệm thích hợp, có thể phân tích các hợp chất hữu cơ với độ nhạy, độ chọn lọc cao, độ chính xác chấp nhận được. Đặc biệt phương pháp cho phép phân tích các hợp chất trong những điều kiện phức tạp như trong dịch chiết các hợp chất hữu cơ.

Mối tương quan giữa điện thế nửa sóng hay các pic trên đường cong von-ampe cho phép phán đoán nào đó về cấu trúc phân tử các hợp chất hữu cơ. Thông qua nghiên cứu các chế độ điện cực (kiểu giáng điện thế, tốc độ quét thế, kiểu quét thế.v..v..) có thể đi sâu

hơn vào quá trình điện cực của các hợp chất hữu cơ. Các vấn đề vừa nêu trên, theo chúng tôi có thể là vấn đề mà các nhà lý thuyết các hợp chất hữu cơ quan tâm. Cho dù các kết luận về cấu trúc các hợp chất hữu cơ hiện tại không phải là điểm mạnh của phương pháp von-ampe, nhưng các kết luận về mối liên quan dòng-điện thế phần nào mô tả khía cạnh động học của các hợp chất hoá học của các hợp chất hữu cơ, trong tương lai có thể thu hút sự chú ý của các nhà nghiên cứu.

KẾT LUẬN

1. Đã trình bày các nét khái quát về phương pháp von-ampe xác định các hợp chất hữu cơ.
2. Chứng minh có thể sử dụng phương pháp phân tích von-ampe vào mục đích kiểm tra quá trình chiết các hợp chất hữu cơ một cách thuận lợi.
3.Giới thiệu vài kết quả nghiên cứu quá trình chiết các hợp chất hữu cơ với việc dùng phương pháp von-ampe để kiểm tra quá trình chiết.
4. Vạch ra vài triển vọng về phương pháp von-ampe trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Nguyễn Bá Tĩnh
Tuệ Tĩnh toàn tập, Viện y học dân tộc Hà nội, 1978

[2] Đỗ Tất Lợi
Những cây thuốc và vị thuốc Việt nam. NXB Khoa học và kỹ thuật. 1986

[3] Lê Trần Đức
Trồng hái và dùng cây thuốc. Tập I. II. III. NXB Nông nghiệp. 1985. 1986. 1987

[4] Bộ y tế vụ dược chính. Hướng dẫn trồng cây thuốc nam. châm cứu
Nhà xuất bản y học. 1985

[5] Lê Quang Toàn
Tuyển tập báo cáo hội nghị hoá học toàn quốc lần thứ 3
Hội hoá học Việt nam. Hà nội. 1998

[6] Hydrocarbon Process **51**. no 9. p185. 1972

[7] Kemp L.C. et. al. Ind. Egn. Chem.. **40**. p220-270. 1948

[8] Thegze et al. Oil gas J.59 no 19. 90. 1961

[9] H.W.Grote. Chem. Eng. Prog. **54**. p43-48. 1958

[10] Asnworth M.R.F. Titrimetric organic analysis. New York - London - Sydney 1966

[11] Wolfgang Gerhart. Ystephen Yamamoto
Ullmann. Furan and derivative. Vol A_{12}. p119÷134. Federal Rebublic of Germany. 1985

[12] Lurie IU. IU. Nicolaeva Z.V. Zav. Lab.. **20**. (1954)

[13] Lurie IU. IU. Panova V.A. Zav. Lab.. **28**. 281 (1962)

[14] Từ Văn Mặc, Trần Thị Mai
Tạp chí Phân tích hoá lý và sinh học. 5 -(2000)

[15] Dal Nogare S.. Juvet R.S. Gas-liquid chromatography. Viley-Interscience. New York. 1962

[16] Robertson Coop. Method No LS/007. Columu chromatography oil and extraits.

[17] ASTM. 02549.81 Standard for Deparation representative aromatic and nonaromatic fraction of high boilling oils by elution chromatography.

[18] Laitinen H.A., Wawzonek S., J. Am.chem. Soc. 64. 1765 (1942)

[19] Stromberg. A.G.. Pozdeeva. Jokh.. **20**. 54 (1950)

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH DẠNG LIÊN KẾT VẾT KIM LOẠI TRONG MẪU NƯỚC TỰ NHIÊN BẰNG CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ

Trịnh Xuân Giản[*], *Vũ Đức Lợi*[*], *Phạm Gia Mon*[*], *Lê Đức Liêm*[**]

[*] *Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia*

[**] *Trường Đại học Mỏ Địa chất*

SUMMARY

Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) at a hanging mercury drop electrode (HMDE), a glassy carbon electrode and a mercury film electrode (MFE) is suitable for ultra-trace determinations of Cu(II), Pb(II) and Hg(II) in seawater. DPASV has been of value in studying chemical speciation.

By studied methods the existent forms of Cu, Pb and Hg in water samples with satisfactory results were determined. It was found that about 50% and 30% of Pb and Cu existence in seawater in labile form. The rest are in the forms bounding with organic compounds. A convenient DPASV titration procedure for the characterization of organic copper lead and mercury complexing ligands is developed and applied to variety of seawater.

The binding characteristics and binding capacity of both metals were investigated by DPASV.

1. Mở đầu

Cho đến nay, nhiều phương pháp phân tích nhạy, chính xác và chọn lọc cao hàm lượng vết kim loại trong các mẫu nước tự nhiên đã được nghiên cứu xây dựng [1, 2, 3, 4]. Nhiều phương pháp đã được nghiên cứu tiêu chuẩn hoá cho các mẫu nước khác nhau. Nhưng nếu chỉ xác định được nồng độ tổng vết kim loại, thì chưa đủ để nghiên cứu sự phân chia, vận chuyển, liên kết, các phản ứng, các quá trình sinh hoá, các quá trình địa hoá, xác định nguồn ô nhiễm, tác động độc hại... của các kim loại trong môi trường nước [5]. Cùng với những đòi hỏi ngày càng cao của khoa học, công nghệ và môi trường, các phương pháp phân tích dạng liên kết vết kim loại trong các mẫu nước tự nhiên đã được nghiên cứu phát triển vì các tính chất hoá học và hoá lý của cùng một kim loại ở các dạng hợp chất khác nhau là không giống nhau [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

Chúng tôi sẽ trình bày trong công trình này kết quả nghiên cứu phương pháp phân tích điện hoá hiện đại xác định đặc trưng liên kết của một số kim loại trong các mẫu nước biển.

2. Phương pháp von-ampe hoà tan anod xác định dạng liên kết vết kim loại

Vấn đề đặt ra là nghiên cứu sự tồn tại phức kim loại trong các mẫu nước tự nhiên và đặc trưng liên kết hoá học của các phức ở nồng độ vết và siêu vết. Chính vì vậy mà quan trọng hơn cả là phải chọn được phương pháp có độ nhạy cao và khi phân tích, nồng độ cũng như cân bằng hoá lý của vết các kim loại trong hệ không hoặc rất ít thay đổi.

Các phương pháp cực phổ và von-ampe hoà tan xung vi phân là những phương pháp vừa có độ nhạy, độ chính xác và tính chọn lọc cao vừa có thể tiến hành phân tích vết kim loại trong "situ" [14, 15]. Đây là những phương pháp phân tích hiện đại đã được BARGER [16] phát minh năm 1960 và được nhiều nhà phân tích nghiên cứu phát triển và mở rộng phạm vi ứng dụng.

Trong công trình này, phương pháp von-ampe hoà tan anod xung vi phân đã được sử dụng để:

- Nghiên cứu sự phụ thuộc cường độ dòng pic i_p của phổ von-ampe hoà tan anod vào nồng độ kim loại C_{Me}. Phân tích quan hệ i_p - C_{Me} ta xác định được hàm lượng ligand có trong mẫu nước.
- Nghiên cứu sự phụ thuộc cường độ dòng pic i_p của phổ von-ampe hoà tan anod vào pH để xác định khả năng hoà tan của kim loại ra khỏi keo và phức.
- Nghiên cứu sự phụ thuộc cường độ dòng pic i_p của phổ von-ampe hoà tan anod vào thời gian chiếu mẫu bằng ánh sáng tử ngoại t. Những kết quả nghiên cứu cho phép xác định mức độ tan kim loại ra khỏi hợp chất cơ kim trong mẫu nước.
- Nghiên cứu đặc trưng liên kết cũng như dung lượng liên kết vết các kim loại thông qua việc chuẩn độ mẫu bằng các ion kim loại.

- Nghiên cứu sự phụ thuộc cường độ dòng pic i_p của phổ von-ampe hoà tan anod vào thế điện phân E_{dp} xác định độ bền của liên kết hữu cơ.

3. Nghiên cứu xác định dạng liên kết vết Cu, Pb và Hg trong nước biển

3.1. Lấy, bảo quản và chuẩn bị mẫu

Kỹ thuật phân tích cực phổ và von-ampe đã phát triển đến mức có thể xác định nhạy và chính xác cao các nguyên tố cỡ micro và nanogam hoặc nhỏ hơn trong một lít nước tự nhiên. Do đó, việc lấy, bảo quản và xử lý mẫu lại là những bước quan trọng của một quá trình phân tích nước. Tất cả các bình và dụng cụ đã dùng để lấy, bảo quản và chuẩn bị mẫu đều làm bằng teflon, polyetylen hoặc thuỷ tinh thạch anh. Những dụng cụ và bình này đã được ngâm 4 ngày với HNO_3 1:1 và cuối cùng rửa bằng nước có độ tinh khiết cao.

Các mẫu nước biển đã được chuẩn bị theo các cách sau:

+ Lọc với màng lọc teflon lỗ 0,45 µm
+ Không lọc và chiếu tia tử ngoại UV
+ Lọc và chiếu tia tử ngoại UV
+ Không lọc và xử lý với HNO_3 và H_2O_2
+ Lọc và xử lý với HNO_3 và H_2O_2
+ Lọc, chiếu tia tử ngoại UV và xử lý với HNO_3 và H_2O_2
+ Ở các pH khác nhau

3.2. Xác định hàm lượng phức tan

MATSON [17] đã phân chia phức vết kim loại trong các mẫu nước tự nhiên thành phức "tan" MeLL và "không tan" MeNL và tương ứng là các ligand "tan" LL và "không tan" NL. Việc phân chia trên là rất có ý nghĩa đối với việc nghiên cứu và giải thích cơ chế các quá trình sinh hoá, nghiên cứu bảo vệ tài nguyên môi trường.

Chúng tôi đã nghiên cứu áp dụng các phương pháp von-ampe xung vi phân ngược vào việc xác định đồng (Cu) và chì (Pb) trong các mẫu nước biển.

Bằng phương pháp von-ampe xung vi phân ngược với điện cực màng thuỷ ngân trên than thuỷ tinh chúng tôi đã có thể định lượng được một số kim loại trong nước biển ở cỡ 10^{-10} M với độ lệch tiêu chuẩn tương đối không quá ±20%.

Với các phương pháp nghiên cứu dạng tồn tại của các nguyên tố Cu và Pb đã xác định được trong nước biển vùng cửa sông ven biển có khoảng 50 và 30% của Pb và Cu tồn tại trong nước ở dạng "tan" và phần còn lại ở dạng liên kết với các chất hữu cơ thành các phức "không tan". Những kết quả nghiên cứu thu được cũng phù hợp với kết luận của các tác giả khác về sự tồn tại trong nước tự nhiên các hợp chất liên kết của các vết kim loại (bảng 1).

Bảng 1: Những dạng tồn tại có thể có của các kim loại trong nước tự nhiên (theo [14]).

Dạng tồn tại	Ví dụ
Ion kim loại tự do	$Cd(H_2O)^{2+}$, Zn^{2+}
Phức vô cơ tan	$Pb(H_2O)Cl$, $CuCl_4^{2-}$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$, $PbOH^+$
Phức hữu cơ tan	Cu-glycinat; Zn-xytrat; Phức axit amin
Phức vô cơ không tan	PbS, $ZnCO_3$, $PbSiO_3$
Phức hữu cơ không tan	Cu-fulvate; Zn-cysteinate
Dạng hấp phụ keo vô cơ	Cu^{2+}-Fe_2O_3, Pb^{2+}-MnO_2
Dạng hấp phụ keo hữu cơ	Cu^{2+}-axit humic
Dạng hấp phụ keo hỗn hợp	Cu^{2+}-axit humic-Fe_2O_3

3.3. Nghiên cứu chuẩn độ mẫu nước bằng Cu^{2+}

Căn cứu vào tốc độ phân ly người ta chia phức của vết kim loại trong các mẫu nước tự nhiên thành phức "tan" và "không tan".

Ở đây $V_{kt(MeLL)} >> V_{kt(MeNL)}$

Các phức "tan" MeLL có hằng số phức K_z giống như hằng số của kim loại vô cơ và có thể bị khử trực tiếp trên bề mặt điện cực. Khái niệm "tan" và "không tan" ở đây không giống khái niệm "bền" và "không bền" trong hoá học phức chất mà chỉ là những đặc trưng khả năng tạo phức cạnh tranh của ligand với vết kim loại.

Trong các mẫu nước tự nhiên có thể tồn tại 2 trường hợp sau:

1. Khi trong mẫu có dư vết kim loại Me, sẽ có các dạng cơ bản thứ 1:

1a)Me + (MeLL); 1b) Me + (MeNL); 1c) Me + (MeLL) + (MeNL)

2. Khi trong mẫu có dư các chất tạo phức LL hoặc NL thì sẽ có các dạng cơ bản thứ 2:

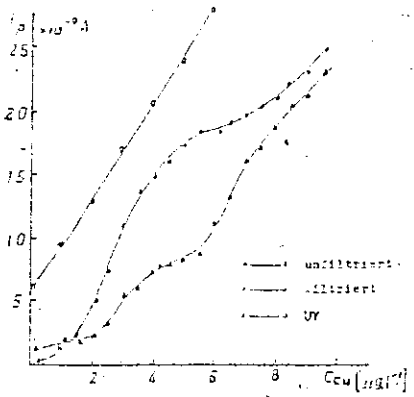
2a)(LL) + (MeLL) + (MeNL); 2b)(LL) + (NL) + (MeNL) khi MeNL "mạnh hơn" MeLL

2c)(NL) + (MeLL) + (MeNL); 2d)(LL) + (NL) + (MeLL) khi MeLL "mạnh hơn" MeNL

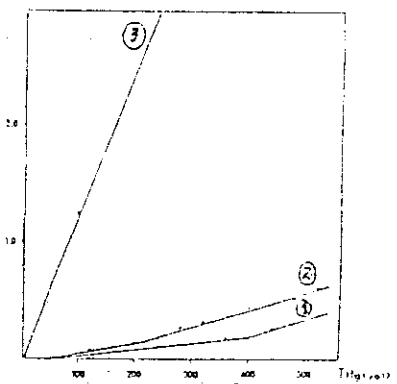
Ngoài 2 dạng cơ bản trên trong mẫu nước, rất có thể còn các dạng phức hỗn hợp.

Việc nghiên cứu đặc trưng mẫu nước với các ion kim loại được thực hiện bằng cách thêm từng lượng nhỏ dung dịch chuẩn của kim loại đã biết trước nồng độ vào mẫu, sau một khoảng thời gian khi mà cân bằng giữa các hợp phần trong mẫu được thiết lập, ghi phổ von-ampe hoà tan. Để có được trạng thái cân bằng, nước sau khi lấy phải giữ ở trạng thái tự nhiên và đưa ngay đi phân tích.

Những kết quả của chuẩn độ mẫu nước biển bằng Cu^{2+} được biểu diễn lại trên hình 1.



Hình 1: Đường cong chuẩn độ mẫu nước biển với ion Cu^{2+}



Hình 2: Đường cong chuẩn độ mẫu nước biển với ion Hg^{2+}

Khi chuẩn mẫu đã lọc, ta thấy Cu^{2+} trong nước biển ở dạng 2b. Theo đường chuẩn độ khoảng 0,5 µg Cu/l liên kết với ligand NL_1 và sau khi bão hoà thì phức MeLL được hình thành và chuyển sang dạng 2a. Từ nồng độ 4,5µg Cu/l Cu^{2+} tạo phức $MeNL_2$ yếu hơn $MeNL_1$, khi nồng độ Cu^{2+} thêm vào đạt 8µg Cu/l toàn bộ NL_2 đã đi vào liên kết phức. Ở những nồng độ Cu^{2+} lớn hơn trong mẫu nước chỉ còn dạng 2c.

Nếu so sánh đường chuẩn độ mẫu không và có xử lý với tia tử ngoại UV 6 giờ thì thấy sau khi nồng độ Cu^{2+} thêm vào từ 8µg/l trở lên đường chuẩn độ mẫu tăng giống như khi chuẩn độ dung dịch muối kim loại tinh khiết. Những kết quả nghiên cứu mẫu không chiếu tia tử ngoại UV đã khẳng định sự có mặt của các ligand "tan" và "không tan" (bảng 2). Khả năng tạo phức của các ligand này với Cu^{2+} là khác nhau.

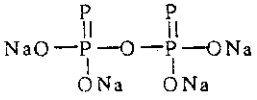
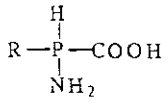
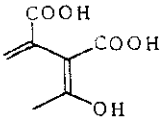
Những đoạn nằm ngang của đường cong chuẩn độ biểu hiện sự tồn tại các phức "không tan" và đoạn song song với đường chuẩn mẫu đã chiếu tia tử ngoại UV các phức "tan" của Cu^{2+} trong mẫu nước biển.

Ở mẫu đã vô cơ hoá bằng cách chiếu tia tử ngoại sự phụ thuộc của cường độ dòng pic i_p vào nồng độ kim loại là tuyến tính.

THƯ VIỆN

Những kết quả chuẩn độ mẫu nước được axit hoá đến pH 3 đã khẳng định chắc chắn khả năng tạo các hợp chất phối trí khá bền của vết Cu^{2+} với các chất hữu cơ, vì ở pH 3 các ligand vô cơ như OH^-, CO_3^{2-} không thể cạnh tranh được các liigand hữu cơ để tạo phức với vết Cu^{2+}.

Bảng 1: Những ligand nguồn gốc tự nhiên và công nghiệp có trong nước tự nhiên.

Tên	Công thức	Nguồn gốc
Clorua	Cl^-	nước biển
Xyanua	CN^-	bụi
Amoniac	NH_3	nhiễm bẩn
Natry pyrophosphat		nước thải
Axit amino		sản phẩm sơ cấp
Axit fulvoric		các hợp chất humic

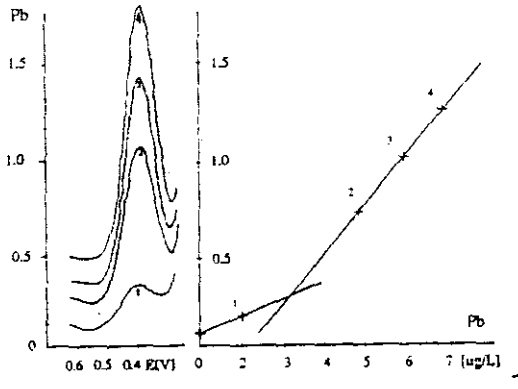
3.4. Nghiên cứu chuẩn độ mẫu nước bằng ion Hg^{2+}, ion Pb^{2+}

Thuỷ ngân, chì là hai trong những chất nhiễm bẩn nguy hại nhất của môi trường. Đã có nhiều nghiên cứu về nguồn nhiễm bẩn, sự vận chuyển, liên kết, các phản ứng cũng như tác động độc hại của Hg, Pb.Trong môi trường nước thuỷ ngân thường ở các dạng Hg^o, Hg^{2+}, $(C_6H_5Hg)^+$, $(CH_3Hg)^+$ và $(CH_3OCH_2CH_2Hg)^+$ [19].

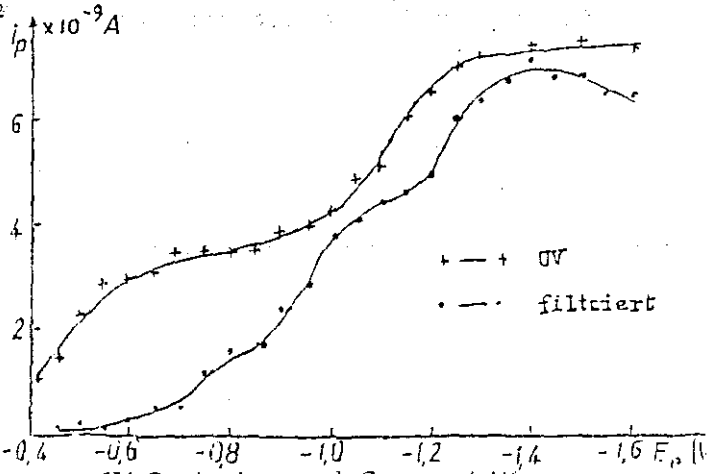
Đặc trưng liên kết Hg của lớp nước bề mặt vùng cửa sông ven biển cũng đã được nghiên cứu bằng phương pháp von-ampe hoà tan anod xung vi phân. Việc chuẩn độ mẫu nước với ion Hg^{2+}, Pb^{2+} cũng được thực hiện tương tự như khi chuẩn với ion Cu^{2+}.

Trong hình 2 là những đường cong sự phụ thuộc của thuỷ ngân liên kết [Hg] vào thuỷ ngân đưa chuẩn T_{Hg}. Cả 2 đường cong chuẩn độ đều có 3 đoạn thẳng với các độ nghiêng khác nhau. Đoạn đầu tiên của cả 2 đường là như nhau. Ở đoạn này 100% thuỷ ngân nằm trong dạng liên kết bền (T_{Hg} = [Hg]). Sau nồng độ giới hạn T_{Hg} tương ứng với nồng độ bão hoà của ligand L_1 tạo liên kết bền thì T_{Hg} > [Hg]. Trong khoảng này thuỷ ngân tạo phức kém bền với ligand L_2 có trong mẫu nước. Khi tăng T_{Hg} phần thuỷ ngân liên kết giảm. Tiếp tục tăng T_{Hg}, nồng độ [Hg] không đổi, nghĩa là không có thuỷ ngân liên kết thêm nữa.

Việc xác định dung lượng phức Pb trong nước biển được mô tả trên hình 3. Chiều cao pic von-ampe hoà tan anod của Pb tỷ lệ với nồng độ ion Pb^{2+} chuẩn thêm vào mẫu còn lại không tạo phức bền và tăng tuyến tính sau mỗi lần thêm ion Pb^{2+}



H3: Xác định dung lượng phức Pb của nước biển.



H4: Pseudo polarogram của Cu trong nước biển

1258
2000

Ban đầu chiều cao pic von-ampe hoà tan tăng chậm theo nồng độ ion Pb^{2+} sau mỗi lần thêm, cho đến hết ligand có thể tạo phức bền thì tăng nhanh hơn.

Từ giao điểm của 2 đoạn thẳng có độ nghiêng khác nhau, ta xác định được dung lượng phức của mẫu nước biển nghiên cứu đối với Pb là 2.95 µg Pb/l.

Các chất tạo phức tự nhiên có mặt trong nước biển là nguyên nhân của dung lượng liên kết cao đối với Pb.

3.5. Nghiên cứu sự phụ thuộc tín hiệu von-ampe hoà tan vào thế điện phân

Để nghiên cứu các phức không bền MeL người ta đã dựa vào sự chuyển dịch thế bán sóng $E_{1/2}$ đã biết đến trong cực phổ, khi nồng độ ligand tăng lên. Từ sự phụ thuộc thế bán sóng $E_{1/2}$ vào nồng độ ligand C_L, ta có thể tính được hằng số bền và số ligand của các phức ligand L với từng kim loại. Các loại ligand đặc trưng trong nước biển là Cl^-, OH^-, CO_3^{2-}, HCO_3^- và các chất hữu cơ.

Ở nồng độ vết và siêu vết việc ghi được các sóng cực phổ và tính thế bán sóng $E_{1/2}$ là khó khăn. Để có các sóng như vậy, người ta đã tìm cách ghi đường cong sự phụ thuộc chiều cao pic vào thế làm giàu catod khi thay đổi nồng độ ligand C_L trong một khoảng rộng.

Khi nghiên cứu sự phụ thuộc tín hiệu đo vào thế điện phân ta thu được các sóng cực phổ pseudo. Từ sự khác nhau của thế bán sóng của phổ pseudo của dung dịch kim loại tinh khiết và mẫu ta có thể tính được độ bền phức các hợp chất cơ kim có trong nước biển [18].

ZIRINO và KOUNAVES [20] cũng như BROWN và KOWALSKI [21] đã đưa ra các phương trình cho sóng cực phổ pseudo ở điện cực giọt treo Hg cũng như điện cực màng thuỷ ngân trên nền than thuỷ tinh.

Trong nghiên cứu các mẫu nước vùng cửa sông ven biển chúng tôi đã thu được các pseudo polarogram của Cu có 3 sóng (hình 4).

Những kết quả nghiên cứu thu được, chứng tỏ bằng phương pháp von-ampe hoà tan, nếu điện phân ở -0.8 V thì chỉ mới xác định được Cu ở dạng hoà tan trong nước biển.

Khi chiếu mẫu bằng tia tử ngoại UV, phần lớn các phức chất đã được vô cơ hoá, do đó mà các pseudo polarogram hình thành 2 sóng đơn giản.

Kết quả nghiên cứu thu được cũng chứng tỏ, chính các chất hữu cơ có trong nước biển là nguyên nhân của các hiệu ứng quan sát được. Những hiệu ứng tương tự cũng đã được BRUGMANN [22] phát hiện khi nghiên cứu nước biển Đại Tây Dương.

Kết quả thu được còn cho thấy vẫn còn một phần phức đồng bền không bị vô cơ hoá khi chiếu tia tử ngoại UV. Sóng thứ 2 thu được ở các mẫu đã chiếu UV khi điện phân làm giàu ở thế âm hơn rất có thể là sóng của các hợp chất gian kim loại Zn-Cu.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu môi trường, sinh - y học, việc định lượng chính xác tổng hàm lượng của vết các kim loại là chưa đủ, mà còn phải phân tích dạng liên kết của chúng.

Với độ nhạy, độ chính xác và tính chọn lọc cao và nhất là có thể phân tích được vết các kim loại trong situ, phương pháp cực phổ và von-ame hiện đại là những phương pháp phân tích tốt nhất cho việc nghiên cứu dạng vết các kim loại trong các môi trường nước.

Đặc trưng liên kết cũng như dung lượng liên kết của Cu, Pb và Hg đã được nghiên cứu bằng phương pháp von-ampe hoà tan anod xung vi phân.

Những kết quả nghiên cứu khẳng định khả năng tạo phức của vết kim loại với các ligand hữu cơ có trong nước biển cũng như sự tồn tại của các hợp chất hữu cơ tạo phức trong nước vùng cửa sông ven biển.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

(Xem tiếp trang 453)

1238

TIỂU BAN

CÁC PHƯƠNG PHÁP

PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ

PHƯƠNG PHÁP KIỂM TRA NHANH CHẤT LƯỢNG LỚP PHỦ HỮU CƠ BẰNG PHÉP ĐO DÒNG RÒ ĐIỆN HOÁ

Method for Quick Qualitative Examination of Organic Coating

Phạm Huy Quỳnh, Hoàng Anh Tuấn, Lê Phú Niệm, Lê Xuân Quế*

Viện KTPKKQ, *Viện KTNĐ, TTKHTN&CNQG, Hà nội

Abstract: Method of rapid qualitative examination of organic coating has been applied for thermic teflon coating. The method is based on the measuring technique of electrochemical leakage current throughout the damage locals on the coating in a acid solution, under a certain applied direct potential. The current can discharge ions H^+ or dissociate water, release hydrogen gas on the metal surface at damage locals of coating. Both leakage current and hydrogen gas bubbles can be indicators of coating damages. The limited electrochemical leakage current for a good thermic teflon film is about 50μA/dm^2. The method can not replace the others classic coating testing methods.

Tóm tắt : Trong quá trình nghiên cứu chế tạo màng phủ teflon, phương pháp kiểm tra nhanh chất lượng lớp phủ đã được triển khai áp dụng. Phương pháp dựa trên cơ sở đo dòng điện rò điện hoá chạy qua vùng khuyết tật của màng nhúng trong dung dịch điện ly. Dòng điện sinh ra trên cơ sở phân ly điện hoá nước hoặc khử ion H^+ trong dung dịch axít, tạo thành bọt khí trên bề mặt kim loại nền tại vùng lớp phủ bị khuyết tật. Cả hai dòng điện và bọt khí đều có thể được coi là thông số chỉ thị cho khuyết tật của màng. Ngưỡng giới hạn của dòng điện rò đối với màng teflon phủ nhiệt đảm bảo chất lượng là 50μA/dm^2. Khi dòng cao hơn giá trị này có thể khẳng định là lớp phủ có khuyết tật cần sửa chữa. Phương pháp này không thay thế cho các phương pháp thử nghiệm chất lượng màng sơn thông thường khác.

1. Giới thiệu phương pháp

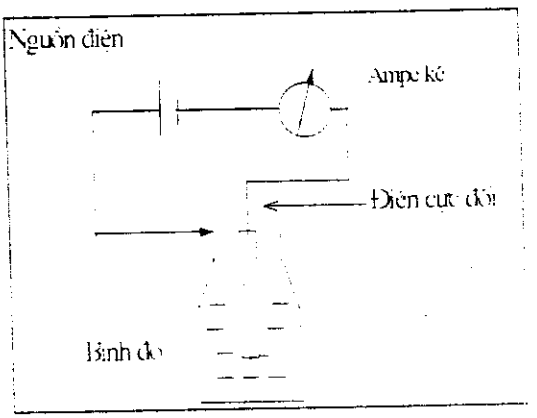
Phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng sản phẩm có vai trò quan trọng trong việc hoàn thiện và nâng cao chất lượng sản phẩm. Có nhiều phương pháp có thể đánh giá nhanh chất lượng màng sơn phủ : có thể dùng siêu âm, máy đo chiều dầy, dùng dung dịch hoá chất (thuốc thử) gây ăn mòn nền tại nơi khuyết tật với sản phẩm đổi màu dễ nhận ra. Phương pháp kiểm tra có thể được áp dụng là những phương pháp phù hợp với yêu cầu kỹ thuật về chất lượng sản phẩm, giá thành, độ tin cậy...

Công nghệ tạo màng phủ teflon lên kim loại còn chưa được nghiên cứu áp dụng ở nước ta. Đây là lớp màng phủ có độ bền hoá học cao, nhưng vấn đề bám dính và liên kết kém. Vì vậy giai đoạn xử lý nguyên liệu đầu và xử lý bề mặt trước khi phủ có ý nghĩa đặc biệt quan trọng. Khi gia nhiệt tạo màng liên kết cần phải làm chủ được tốc độ tăng cũng như giảm nhiệt. Quá trình chế tạo màng phủ teflon khá phức tạp đòi hỏi phải kiểm tra nhanh và thường xuyên các mẫu. Vì vậy nên biện

pháp đo dòng rò điện hoá được nghiên cứu áp dụng. Đây là phương pháp được triển khai hoàn toàn với phương tiện kỹ thuật và thiết bị chế tạo được ở nước ta.

Nguyên tắc của phương pháp kiểm tra nhanh chất lượng lớp phủ trên bề mặt kim loại trong dung dịch điện ly là : khi áp một điện thế thích hợp lên bề mặt mẫu, nếu lớp phủ có khuyết tật cơ học hoặc độ rỗ xốp cao, sẽ có khả năng xuất hiện dòng điện phản với quá trình phân ly nước hoặc khử ion hydro, trong dung dịch, giải phóng khí trên bề mặt kim loại nền vùng khuyết tật. Dòng điện và bọt khí là hai thông số có thể dễ dàng được phát hiện, qua đó có thể đánh giá được chất lượng và độ kín che phủ của màng vừa chế tạo.Tuỳ theo độ lớn của dòng và mức độ bọt khí thoát ra, mức độ khuyết tật của màng có thể được xác định.

Khi áp điện thế một chiều lên mẫu, toàn bộ lớp màng, cùng với hệ đo trong bình điện hoá, có thể được coi như một điện trở R. Đối với bình kim loại nhỏ phủ màng bảo vệ bên trong, có thể cho dung dịch điện ly trực tiếp vào bình, tạo môi trường đo thuận tiện. Sơ đồ mạch đo có thể được bố trí như hình 1. Dung dịch điện ly được chọn là dung dịch axít H_2SO_4 0,1M cho màng phủ teflon trên nhôm.



Hình 1. Sơ đồ đo kiểm tra nhanh chất lượng màng teflon phủ nhiệt. Bình đo có phủ màng bảo vệ, điện cực đối là Pt hoặc thép không gỉ, hoặc than chì. Nguồn điện một chiều, ampe kế có độ nhạy cao.

Khi áp một điện thế 1 chiều đủ lớn vào hệ đo sẽ xuất hiện một dòng điện rò do có thấm thấu các ion dẫn đến phân ly điện hoá nước hoặc khử hydro. Dòng điện rò này rất nhỏ khi màng phủ có chất lượng cao, đảm bảo độ che phủ kín bề mặt. Dòng điện rò phụ thuộc vào : - Giá trị điện áp sử dụng ; - Bản chất và bề dầy lớp màng bảo vệ ; - Diện tích đo của màng phủ ; - Độ dẫn điện dung dịch ; - Mức độ khuyết tật của màng.

Nếu màng phủ có khuyết tật, bề mặt kim loại nền có thể tiếp xúc với dung dịch điện ly dưới tác động của điện trường, quá trình phóng điện, giải phóng hydro sẽ xảy ra mạnh mẽ trên vùng khuyết tật này, dòng điện tăng lên rõ rệt và lượng bọt khí đáng kể sẽ thoát ra.

Khi sử dụng dung dịch điện ly axít (pH thấp), tại katốt (thành bình), trong vùng khuyết tật của màng, sẽ xuất hiện bọt khí hydro. Quá trình giải phóng hydro xảy ra theo sơ đồ phản ứng sau :

$$H^+ + e = H \quad : \quad 2H \rightarrow H_2\uparrow$$

Khí hydro được giải phóng sẽ tích tụ lại tại điểm khuyết tật và tạo bọt thoát ra khỏi dung dịch, có thể quan sát dễ dàng bằng mắt thường. Kết hợp với việc đo dòng điện, có thể xác định được mức độ khuyết tật của màng và định vị được các vùng khuyết tật này. Đây là phương pháp kiểm tra nhanh, đơn giản, có thể áp dụng trong thực tiễn đối với các loại màng phủ

2. Kết quả áp dụng

Màng phủ teflon được chế tạo bằng phương pháp gia nhiệt lớp past 90% teflon, đã được tiền định dạng trước đó trên bề mặt nhôm. Mẫu thử nghiệm là màng phủ nhiệt trên bề mặt bên trong của thùng nhôm có dung tích 50l. Sơ đồ đo được bố trí như trong hình 1. Dung dịch đo là axít sunphuric 0,1M.

Cùng với màng phủ teflon, một số loại màng phủ khác được đo thử nghiệm. Với túi PE, có thể kiểm tra độ rỗ xốp của màng bằng cách sau đây : cho dung dịch điện ly (dung dịch nước) vào túi và nhúng cả túi trong bình khác lớn hơn có chứa cùng một dung dịch điện ly, sau đó dùng cặp điện cực âm và dương (có thể đều được làm từ thép không gỉ) nhúng trong túi và bên ngoài túi PE trong bình chứa. Khi áp điện thế một chiều lên hai điện cực, giữa hai bên của thành túi PE có hiệu điện thế U tạo ra điện trường V. Nếu màng túi có khuyết tật, bị thủng, rỗ..., dòng điện đo được sẽ có độ lớn tỉ lệ với diện tích khuyết tật này. Một số kết quả thử nghiệm được giới thiệu trong bảng 1.

Bảng 1. Dòng điện rò đặc trưng của một số loại màng phủ thông thường và của màng teflon. Hệ đo với điện áp 12V

Loại màng	Dòng đo được	Loại màng	Dòng đo được
Màng PE, S =2dm^2	4 --5 mA	PE Thái dầy 0,17mm, 2dm^2	25mA
PTFE mỏng (chảo không dính), 4dm^2	8-9 mA	PVC dầy 0,13mm, 2dm^2	0,1mA
Sơn PU 100µm, 1dm^2	1µA	PP dầy 0,06, 1dm^2	1,2µA
Màng PTFE mẫu phủ, 2dm^2	50µA	Sơn cách điện PK-05, 1dm^2	10µA
Màng PTFE bình phủ, 1m^2	1mA		

Từ các kết quả thu được, so sánh dòng thẩm thấu của màng PE không cho nước thấm qua, chúng tôi thấy với bình có tổng diện tích là S = 1m^2 giá trị dòng nhỏ hơn 5mA là bảo đảm chất lượng màng che phủ kín toàn bộ bề mặt. Nếu có khuyết tật, dòng rò sẽ lớn hơn, đồng thời quan sát thấy những bọt khí tích tụ và thoát ra khỏi dung dịch.

Như vậy, bằng biện pháp kiểm tra nhanh có thể xác định dễ dàng chất lượng ban đầu của lớp phủ. Với màng teflon, khi phát hiện khuyết tật cơ học, có thể xử lý vá nhiệt, tương tự như quá trình chế tạo lớp phủ tiếp theo. Bề mặt kim loại nền vùng khuyết tật cần được làm sạch trước khi vá đắp.

Kiểm tra chất lượng lớp phủ sau khi chế tạo cũng là công đoạn cuối của qui trình công nghệ chế tạo lớp phủ teflon bằng gia nhiệt. Sau khi kiểm tra chất lượng lớp phủ, có thể tiếp tục tiến hành tạo lớp phủ mới.

3. Thảo luận

Phương pháp kiểm tra nhanh chất lượng lớp phủ bảo vệ bằng cách đo dòng điện rò ở giá trị thế xác định trong dung dịch điện ly cho trước có thể áp dụng cho bề mặt cần kiểm nghiệm có diện tích lớn. Với diện tích lớn, có thể coi đây là phương pháp kiểm tra nhanh có hiệu quả và độ tin cậy cao, đặc biệt khi kiểm tra tại hiện trường. Với diện tích kiểm tra lớn, cần chú trọng tạo môi trường đo thích hợp,

không tốn nhiều dung dịch. Không nên dùng axit hoặc kiềm mạnh, dung dịch có ion clorua, đảm bảo an toàn kỹ thuật khi đo.

Thời giam ngâm mẫu kiểm tra không được quá dài. Điện thế đặt lên mẫu có thể lựa chọn thích hợp, không được quá cao hoặc quá thấp. Có thể sử dụng các thông số sau để chọn điện thế : Điện thế phân huỷ nước giải phóng hydro E < - 1V, giải phóng oxy E > 1V (so với điện thế calomen bão hoà). Trong môi trường axít, pH < 7, hydro có thể được giải phóng ở điện thế dương hơn -1V/SCE. Độ lớn của điện áp một chiều, thời gian mẫu chịu tải của điện trường thử nghiệm, chủng loại ion, pH và nhiệt độ dung dịch điện ly tạo môi trường thử nghiệm đều có thể ảnh hưởng đến một số tính chất của lớp phủ, như bám dính và thẩm lậu ion vào trong lớp phủ, đến độ lớn của dòng rò.

Phương pháp kiểm tra nhanh không thay thế được các phương pháp đánh giá chất lượng màng bảo vệ khác như thử nghiệm mù muối, đo điện hoá (điện thế Eo, tổng trở), thử nghiệm tự nhiên, thử nghiệm thực tế. Phương pháp kiểm tra nhanh thuận tiện cho sản xuất, cho kiểm tra tại hiện trường.

Dựa trên khả năng xuất hiện sự dẫn điện cục bộ và đặc điểm kỹ thuật của phương pháp đo dòng rò điện hoá, có thể kiểm tra độ che phủ, độ kín cục bộ của nhiều đối tượng khác nhau : thành bể chứa, vách ngăn, lớp chống thấm... Đối với vật liệu xốp hoặc có độ dẫn điện không cao, việc xác định dòng điện rò cục bộ, ngoài việc cho phép kiểm tra khuyết tật đã nêu, còn có thể cho biết mức độ đồng đều (homogeneity) của mẫu.

Tài liệu tham khảo

[1]. Tetrafloroetylen Polymers, Vol. 13 encyclopedia of polymer Science and technology 1970, Polytechnic Institute of Brooklyn.

[2]. Dr M W Ranney, Fluorocarbon resins, Newjergey, USA, 1971.

[3]. Floropolimery. Leo A Wall. Moxkva MIR, 1975 (tiếng Nga).

[4]. Phạm Huy Quỳnh và đồng sự. Báo cáo kết quả đề tài cấp bộ. Viện KTQSPK. 1995.

[5]. Phạm Huy Quỳnh, Hoàng Minh Tuân, Nguyễn Việt Bắc, Lê Xuân Quế. Tạp chí Hóa học, T-35, số 4, 1997.

[6]. Marcel Pourbaix, Leçons en corrosion électrochimique, Cebelcor, Bruxelle. 1975.

PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN ANOT (ASV) XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI As(III), Hg(II) TRÊN ĐIỆN CỰC MÀNG Au-exsitu

Simultaneous determination of Mecury and Arsenic on the gold film electrode (Au-exsitu) by anodic stripping voltammetric method

Nguyễn Thị Huệ, Lê Ngọc Anh, Trịnh Xuân Giản, Nguyễn Khắc Lam
Viện Hoá học – Trung tâm KHTN & CNQG

***Abstract**: An anodic stripping voltammetric method (ASV) using a gold film on the surface of a rotating glassy carbon disk electrode for arsenic and mercury measurements in natural water, sea water and food products, etc has been studied.*

The gold film was deposited onto the electrode surface from a solution containing 0.5 mol/l Au(III) in 0.1M - HCl solution and measuring an applicatical potention of-0.3V (Ag/AgCl) for 10 min.

The anodic stripping voltammetric characteristics of As(III), Hg(II) ions were investigated.

I. Mở đầu

Asen và thuỷ ngân là hai độc tố có trong các nguồn nước sinh hoạt, thực phẩm và môi trường. Để định lượng các nguyên tố này ở nồng độ cỡ µg/l đến ng/l đòi hỏi phải sử dụng các phương pháp phân tích hiện đại có độ nhạy và độ chọn lọc cao. Do có giai đoạn làm giàu chất lên bề mặt điện cực làm việc trước khi tiến hành xác định cho nên độ nhạy phân tích của phương pháp ASV rất cao. Đã có những công trình nghiên cứu, xác định hàm lượng vết As(III) bằng phương pháp von-ampe hoà tan catot (CSV) với chất xúc tác là ion Cu^{2+} trên điện cực giọt treo thuỷ ngân [1,2] và xác định Hg(II) dưới dạng phức với KSCN trên điện cực than thủy tinh bằng phương pháp vọn-ampe hòa tan anot [3] nhưng chưa có công trình xác định đồng thời hai nguyên tố này ở hàm lượng vết. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày phương pháp ASV xác định đồng thời As(III) và Hg(II) bằng điện cực màng vàng trên nền than thủy tinh chế tạo được bằng phương pháp điện hoá ex- situ.

II. Thực nghiệm

II.1. Hoá chất và thiết bị:

Tất cả các hoá chất được sử dụng trong quá trình nghiên cứu đều là hoá chất có độ tinh khiết phân tích (PA). Các axit HCl, HNO_3.. là axit siêu sạch (Merck). Dung dịch Hg^{2+} chuẩn được pha chế từ dung dịch chuẩn nồng độ 1mg/l (Merk) trong dung dịch HNO_3 nồng độ 10%. Dung dịch chuẩn As^{3+} được pha chế từ oxit As_2O_3 nồng độ 1mg/l. Dung dịch tạo màng Au(III) có độ tinh khiết cao, nồng độ 0,5 mol/l.

Tất cả các phép ghi đo đường cong von-ampe hoà tan đều được tiến hành trên máy cực phổ VA 746 do hãng Metrohm (Switzerland) sản xuất với thiết bị sục khí tự động và hệ 3 điện cực: điện cực làm việc là điện cực màng Au trên nền điện cực rắn than thuỷ tinh đường kính 3,3mm, điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl và điện cực đối là điện cực platin. Chương trình làm việc được điều khiển tự động hoàn toàn.

II.2. Xử lý chế tạo điện cực màng Au trên điện cực than thuỷ tinh

Một trong những yếu tố quan trọng trong phép đo phân tích điện hoá khi sử dụng điện cực rắn là quá trình xử lý điện cực trước khi đo. Đây là quá trình làm sạch

cơ học bề mặt điện cực sao cho phép đo có kết quả chính xác và độ lặp lại cao. Điện cực than thuỷ tinh được đánh bóng bằng dung dịch bột nhão Al_2O_3 (Merck) với nước trong khoảng 3-5 phút, rửa sạch bằng nước cất, ngâm trong HCl loãng rồi rửa lại bằng nước cất hai lần cuối cùng làm khô bằng giấy lọc [4,5]. Bề mặt điện cực sau khi xử lý sẽ phẳng mịn và sáng bóng như gương. Ngoài ra cũng có thể rửa bề mặt điện cực bằng dung dịch ethanol sau đó làm sạch bằng rửa siêu tần để tách các hạt Al_2O_3 hoặc các sản phẩm còn bám dính trên bề mặt điện cực.

Điện cực màng Au được hình thành (*exsitu*) khi điện phân dung dịch vàng nồng độ 0,5 mol/l tại thế - 0,3V(Ag/AgCl) trong thời gian 10 phút, với tốc độ quay của điện cực than thuỷ tinh là 2600vòng/phút. Màng Au được hình thành có màu vàng óng, lớp màng rất mịn được phủ trên toàn bộ bề mặt của điện cực than thuỷ tinh [6]. Điện cực chế tạo được có thể sử dụng để thực hiện 20 đến 25 phép đo.

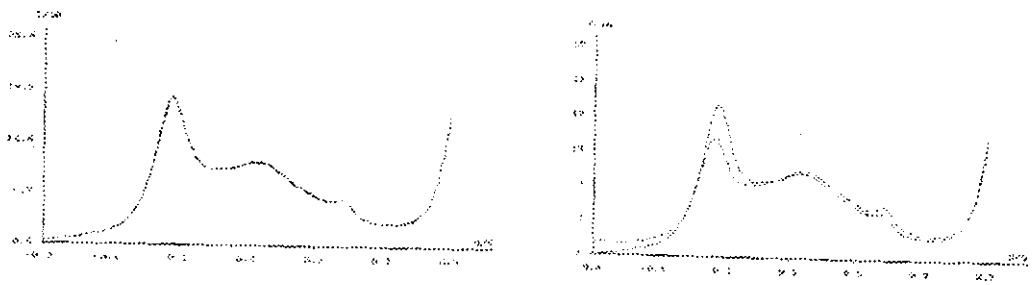
II.3. Kết quả và biện luận

II.3.1. Nghiên cứu một số đặc tính von-ampe hoà tan anot (ASV) của As(III) và Hg(II)

Các yếu tố cần nghiên cứu trong quá trình khảo sát dòng ASV của As(III) và Hg(II) là: ảnh hưởng của các chất nền, ảnh hưởng của thế điện phân, ảnh hưởng của tốc độ quay điện cực...từ đó xây dựng đường chuẩn và phương pháp xác định.

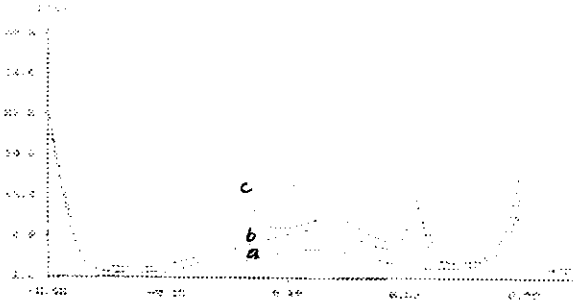
II.3.1.1. Ảnh hưởng của chất nền

Kết quả nghiên cứu sử dụng axit clohydric và axit nitric làm nền cho thấy: Trong nền HNO_3 5.10^{-2} M, As(III) (nồng độ 1,6 µg) có thế đỉnh pic +50 mV(Ag/AgCl) và Hg(II) (nồng độ 1,1µg) có thế đỉnh píc + 670mV(Ag/AgCl) (hình 2). Ở khoảng nồng độ nền từ $1,5.10^{-1}$M - 3.10^{-3}M dòng pic von-ampe hoà tan của hai nguyên tố trên có giá trị rất thấp nhưng dòng pic này đạt giá trị cực đại khi nồng độ nền là 5.10^{-2}M (hình3). Khi nồng độ nền cao, hai pic As(III) và Hg(II) tiến sát lại gần nhau với thế đỉnh píc của As(III) chuyển dịch về phía dương trong khoảng thế +50 + 30mV(Ag/AgCl) và của Hg(II) chuyển dịch về âm trong khoảng +670 - 80mV(Ag/AgCl).



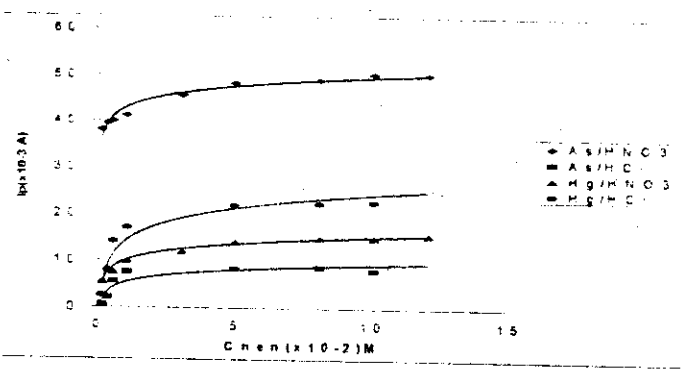
(a) (b)

Hình 1:Đường cong von-ampe hòa tan anot của As(III)và Hg(II)
a: ghi trên điện cực màng Au qua 5 phép đo liên tiếp
b: ghi trên điện cực Au
Điều kiện đo: $[As^{3+}] = 1,6$ µg $t_{dp} = 180s$
$[Hg^{2+}] = 1,1$µg $E_{dp} = -0,3V$



Hình 2: Đường cong von-ampe hòa tan anot của As(III) và Hg(II) trong:
a) Nền HNO_3 $5.10^{-2}M$
b) Nền HNO_3 $5.10^{-2}M$ + $[Hg^{2+}]$=1.1µg
c) Nền HNO_3 $5.10^{-2}M$+$[As^{3+}]$=1.6µg + $[Hg^{2+}]$=1.1µg

Cũng với điều kiện thí nghiệm tương tự như vậy. Dòng pic ASV của As(III) rất thấp khi nồng độ nền HCl trong khoảng 10^{-3}M - 5.10^{-3}M, khi nồng độ nền tăng thì giá trị dòng pic cũng tăng. Nồng độ nền HCl thích hợp là 3.10^{-2} M. Thế đỉnh pic của As(III) nằm dao động trong khoảng+50 + 5mV(Ag/AgCl) và của Hg(II) trong khoảng +550 - 40mV (Ag/AgCl). Nồng độ nền càng lớn thế đỉnh pic của Hg(II) càng chuyển dịch về âm nhiều hơn. Có hiện tượng này có thể do Hg(II) trong môi trường HCl hình thành dạng phức $HgCl_4^{2-}$ [6]. Điều này thuận lợi trong quá trình hoà tan lại vào trong dung dịch [7,8]. Để phù hợp với quá trình nghiên cứu, nền HNO_3 có nồng độ 5.10^{-2}M được lựa chọn.

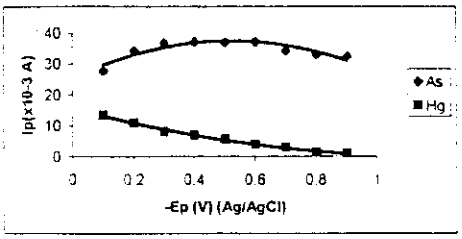


Hình 3:Mối tương quan giữa nồng độ nền (Cnền) và chiều cao dòng pic(Ip) trong : *nền HNO_3 và nền HCl*

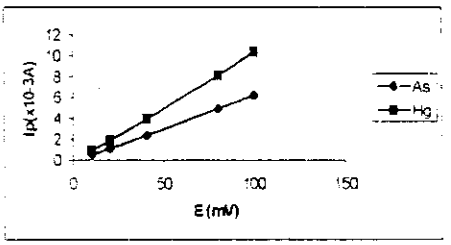
Điều kiện đo: $[As^{3+}]$=1.6 µg; t_{dp}=240s
$[Hg^{2+}]$=1.1µg ; E_{dp} = -0.5V

II.3.1.2 Ảnh hưởng của thế điện phân

Việc nghiên cứu ảnh hưởng của thế điện phân đến dòng pic ASVcủa As(III) và Hg(II)đã được thực hiện trong khoảng thế từ - 0,1V đến - 0,9V. Kết quả cho thấy, dòng pic ASV của As(III) tăng dần từ giá trị thế - 0,1V đến - 0,6 V, từ - 0,6V đến - 0,9V dòng pic hầu như không thay đổi và có phần giảm xuống, trong khi đó dòng pic ASV của Hg(II) lại thay đổi ngược lại. Dòng pic đạt giá trị cao nhất tại thế E_{dp} = - 0,1V và dòng pic giảm dần theo chiều thế dịch chuyển về âm . Qua đồ thị ta thấy giá trị thế phù hợp đối với việc xác định đồng thời cả hai nguyên tố là - 0,5V (hình 4)



Hình4: Ảnh hưởng của thế điện phân



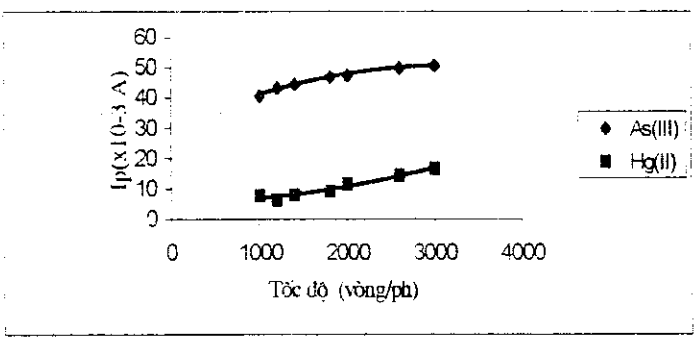
Hình5: Ảnh hưởng của biên độ xung

Điều kiện đo:: t_{dp}=240s; E_{dp} = -0.5V ;

$[HNO_3]$ = 5.10^{-2} M; $[As^{3+}]$ =1.6 µg; $[Hg^{2+}]$=1.1µg ;

II.3.2.1 Ảnh hưởng của biên độ xung

Khi nghiên cứu ảnh hưởng của biên độ xung, các giá trị xung được áp lên điện cực trong quá trình đo thay đổi trong khoảng -100....,1,-1,1,...,100 mV. Kết quả nghiên cứu cho thấy biên độ xung ảnh hưởng tới dòng pic ASV của As(III) và Hg(II) cho thấy biên độ xung càng lớn thì giá trị dòng pic thu được càng cao. Dòng pic của As(III) và Hg(II) đạt cực đại tại giá trị biên độ xung là 100mV (hình 5).



Hình6: Ảnh hưởng tốc độ quay của điện cực đến giá trị dòng pic ASV của As (III) và Hg(II)

Điều kiện đo: t_{dp}=240s; E_{dp} = -0.5V ;

$[HNO_3]$ = 5.10^{-2} M; $[As^{3+}]$ =1.6 µg; $[Hg^{2+}]$=1.1µg ;

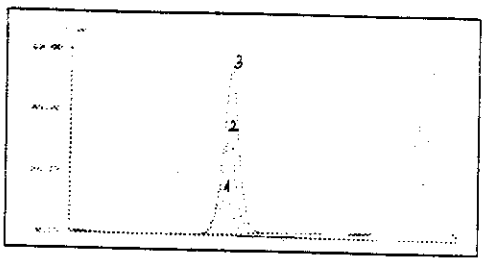
II.3.2.2. Ảnh hưởng của tốc độ quay điện cực

Đối với điện cực rắn tĩnh, các chất được chuyển tải lên trên bề mặt điện cực nhờ quá trình khuấy nhưng với điện cực rắn đĩa quay thì tốc độ quay của điện cực cũng là một trong những yếu tố cần được khảo sát. Ở tốc độ quay của điện cực khác nhau, dòng pic ASV thu được có giá trị khác nhau. Qua khảo sát cho thấy: Trong khoảng tốc độ quay 1000vòng/phút đến 1500vòng/phút của điện cực, giá trị dòng pic ASVcủa cả As(III) lẫn Hg(II) hầu như không thay đổi; ở những tốc độ quay lớn hơn của điện cực giá trị dòng pic càng cao. Tốc độ quay tối ưu của điện cực để có thể xác định đồng thời cả hai nguyên tố được chọn là 2600vòng/phút (hình 6).

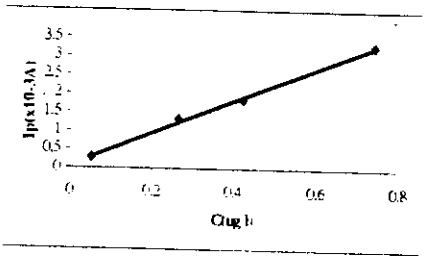
II.3.2.3. Xây dựng đường chuẩn

Trong điều kiện tối ưu: Nồng độ nền HNO_3 5.10^{-2}M, thế điện phân - 0,5 V(Ag/AgCl), giá trị biên độ xung 100mV, thời gian điện phân thích hợp, chúng tôi đã tiến hành xây dựng đường chuẩn cho cả hai nguyên tố: As(III) trong khoảng 0,3µg/l - 1.2µg/l (hình 7a) và Hg(II) là 0.08µg/l - 0.8µg/l (hình7b). Trong các

khoảng nồng độ nghiên cứu có sự phụ thuộc tuyến tính của cường độ dòng pic ghi được vào nồng độ các nguyên tố nghiên cứu



(a)



(b)

Hình 7: Đường cong ASV của As(III) (7a)

- *Nền HNO_3 $5.10^{-3}M$:*
- *1. $[As^{3+}]$=0,3 µg : 2.$[As^{3+}]$=0,7 µg: 3.$[As^{3+}]$=1,2 µg:*

và đường cong chuẩn của Hg (II) (7b)

Điều kiện đo: t_{dp}=240s; E_{dp} = -0,5V; tốc độ quay của điện cực= 2600vòng/ph

III. Kết luận

Với điện cực màng Au trên điện cực than thuỷ tinh có thể xác định đồng thời hai nguyên tố As(III) và Hg(II) bằng phương pháp von-ampe hoà tan anot. Độ nhạy, độ chính xác và tính chọn lọc của phương pháp là cao để có thể xác định đồng thời asen và thuỷ ngân trong nước uống, nước tự nhiên và trong thực phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Khắc Lam, Phan Bích Hạnh, Nguyễn Thị Huệ. *Procceding of 2nd Vietnam National Congress on chemistry "chemistry for development"* p **27** – Hà nội (1993)
2. Nguyễn Khắc Lam, Phan Bích Hạnh, Nguyễn Thị Huệ, Đỗ Quang Tuệ *J. Chem.* **33**, No 1, 44-47 (1995)
3. Lê Lan Anh. *Luận án PTS* – Hà nội (1994)
4. D.Jagner, M.Josefson, K.aren, *Anal.Chim.Acta* **141**, 147 (1982)
5. Ricardo D.Río, Matthieu Waeles, Philippe Monbet. *Anal.Chim.Acta* **410**,97-105 (2000)
6. Viltchinskaia, E.A; Zeigman.L.L; Garcia, D.M; Santos, P.E. *Electroanalysis (N.Y)* **9**(8), 633 – 640 May (1997)
7. J.M.Zen, M.J.Chung, *Anal.Chem* **67**,3571(1995)
8. L.M.Moretto, G.A.Mazzocchim, P.Ugo, *J.Electroanal.Chem* **427**, 113 (1997)
9. D.Jagner, E.Sahlin, L.Renman, *Anal.Chem* **68**,1616 (1996)

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ KHÍ THẢI NO_2 VÀ MỐI TƯƠNG QUAN GIỮA TỐC ĐỘ THẢI KHÍ NO_2 VỚI ĐỘ BỀN HOÁ HỌC CỦA VẬT LIỆU GỐC NITROXENLULO

PHẠM MẠNH THẢO
Khoa Hoá-Lý KT- Học viện Kỹ thuật quân sự
ĐỖ NGỌC KHUÊ
PHAN BÍCH THUỶ
TRẦN VĂN CHUNG
Trung tâm KHKT & CN Quốc phòng

SUMMARY

STUDY ON THE DETERMINATION OF CONCENTRATION OF RELEASED GAS NO_2 AND THE RELATIONSHIP BETWEEN THE RELEASED RATE OF NO_2 AND STABILITY OF MATERIALS BASED ON NITROCELLULOSE

The suitable process for the determination of released rate of NO_2 was proposed. The relationship between the released rate of NO_2 (V_{NO_2}) and quality of materials based on nitrocellulose (NC) as well as the effect of temperature were established. The lower quality of NC the stronger effect of temperature on V_{NO_2} was observed.

I-ĐẶT VẤN ĐỀ:

Việc nghiên cứu đánh giá chất lượng của các vật liệu gốc nitroxenlulo hiện có đang là vấn đề mang tính thời sự cấp bách liên quan đến hiệu quả sử dụng cũng như tính an toàn trong công tác bảo quản.

Nitroxenlulo (NC) là hệ không bền nhiệt động, trong quá trình bảo quản nó tự phân huỷ và giải phóng khí NO_2 [1, 2]. Bằng việc theo dõi tốc độ thải khí NO_2 có thể đánh giá chất lượng của NC. Tuy nhiên các công trình nghiên cứu về vấn đề này còn được công bố rất hạn chế.

Trong báo cáo này chúng tôi thông báo một số kết quả nghiên cứu xây dựng phương pháp và quy trình phân tích xác định nồng độ và tốc độ thải khí NO_2 (V_{NO_2}) trong quá trình bảo quản vật liệu gốc NC có cấp chất lượng (độ an định) khác nhau và xác định mối tương quan giữa chúng.

II-THỰC NGHIỆM:

1.Thiết bị và hoá chất:

Thiết bị:

-Máy quang phổ hấp thụ tử ngoại-khả kiến (Spectrophotometer Cary 1E do hãng Varian (Mỹ) sản xuất).

-Máy hút khí.

-Thiết bị sắc ký lỏng cao áp (Model HP1100 do hãng Hewlett Packard sản xuất).

Hoá chất:

-Các dung môi, hoá chất dùng cho nghiên cứu: ethanol, methanol, acetone, triethanolamin (TEA), α-naphtylamin, và axit sunphanilic đều có phẩm cấp tinh khiết phân tích.

Các mẫu NC với cấp chất lượng khác nhau (được phân theo năm gọi lại mẫu thí nghiệm (t_v)) đã được kiểm tra đối chứng bằng các phương pháp Viây, trắc quang và sắc ký lỏng cao áp (HPLC) [3, 4, 5].

2.Phương pháp nghiên cứu:

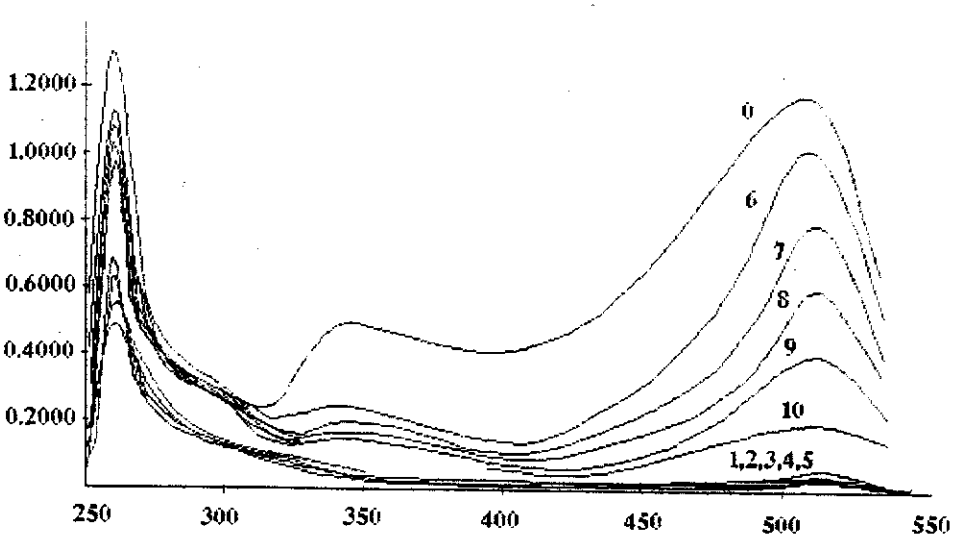
Quy trình phân tích xác định tốc độ thải khí NO_2 được xác lập như sau: Lấy 300gam các mẫu NC có cùng cấp chất lượng (theo t_v) đặt vào trong bình hút ẩm (đã loại bỏ chất hút ẩm), đậy kín, khoá van dẫn khí đã được nối với bình Bunzen có chứa 50ml TEA 1%. Đầu ra của bình Bunzen được nối với máy hút khí. Sau 24 giờ, mở van dẫn khí và bật máy hút khí. Việc hút khí thải và hấp thụ nó bằng dung dịch TEA 1% được thực hiện trong 30 phút. Sau đó tắt máy, lấy dung dịch đã hấp thụ đem phân tích trắc quang với các thuốc thử α-naphtylamin và axit sunphanilic ở bước sóng λ = 520nm. Tốc độ thải khí NO_2 (V_{NO_2})được xác định bằng cách lấy hàm lượng NO_2 (tính bằng mg) đã xác định được chia cho tổng khối lượng mẫu NC (tính bằng gam) và cho tổng thời gian kể từ lúc đặt mẫu cho đến khi hấp thụ khí xong (tính bằng ngày).

Việc nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ thải khí NO_2 được tiến hành trong bình thép kín dung tích 200ml với các mẫu NC có khối lượng 0.5g. Các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ thải khí NO_2 được trình bày trong hình 2.

III-KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN:

1. Nghiên cứu sự phụ thuộc tốc độ thải khí NO_2 vào chất lượng của NC:

Để xác định hàm lượng NO_2 đã áp dụng phương pháp đường chuẩn.



Hình 1: Phổ trắc quang của các dung dịch chuẩn xác định NO_2 và các dung dịch hấp thụ khí thải từ các mẫu NC khác nhau. Đường 0, 1, 2, 3, 4, 5: Các dung dịch hấp thụ khí thải từ các mẫu NC có t_v=0, 1, 2, 3, 4, 5 (năm). Đường 6, 7, 8, 9, 10: Các dung dịch chuẩn $NaNO_2$ có nồng độ tương ứng: 2, 4, 6, 8, 10 ($.10^{-2}$mg/ml).

Trên hình 1 là phổ UV-Vis của dung dịch đã hấp thụ khí NO_2 từ các mẫu NC có chất lượng khác nhau. Từ hình 1 ta thấy phổ đặc trưng của các dung dịch trên có hai cực đại tại các vùng bước sóng 500 ÷ 520nm (max I) và 325 ÷ 350nm (max II), đồng thời ta cũng phát hiện được quy luật là các cực đại trên đều biến đổi mạnh đối với các mẫu có chất lượng thấp (đường 0, hình 1), còn đối với các mẫu có chất lượng cao hơn ($t_y \geq 1$) giá trị A_{max} ít thay đổi. Nồng độ NO_2 nhỏ nhất có thể đo được bằng phương pháp trên là $C_{min} = 10^{-4}$ mg/ml.

Kết quả xác định V_{NO_2} đối với một số mẫu NC có cấp chất lượng khác nhau được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả xác định V_{NO_2} đối với một số mẫu NC:

STT Mẫu phân tích	Tốc độ thoát khí NO_2 V_{NO_2} (mg/g/ngày)	Thời gian gọi lại mẫu thí nghiệm (năm)		
		Vĩây	Trắc quang	HPLC
1	$1,60.10^{-3}$	4	4	4
2	$2,08.10^{-3}$	3	3	3
3	$2,64.10^{-3}$	2	2	2
4	$3,20.10^{-3}$	1	1	1
5	$1,13.10^{-2}$	0	0	0
6	$3,00.10^{-3}$	0	0	0
7	$12,00.10^{-3}$	0	0	0
8	$10,00.10^{-2}$	0	0	0

Từ kết quả ở bảng 1 cho thấy:

-Đối với các loại NC có độ an định khá (t_y = 3 hoặc 4 năm) V_{NO_2} thường có giá trị $V_{NO_2} = 2.0.10^{-3}$ mg/g/ngày.

-Đối với các loại NC có độ an định thấp (t_y = 1 hoặc 2 năm) là $3.0.10^{-3}$ mg/g/ngày.

-Đối với các loại NC không còn an định (t_y = 0) thì tốc độ thải khí NO_2 tăng mạnh và thường là lớn hơn 10 lần so với NC còn an định.

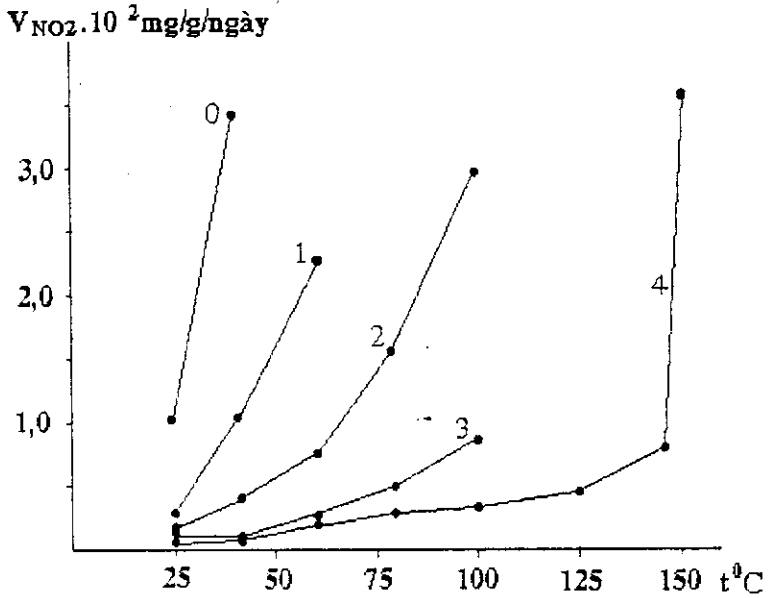
Điều này rất có ý nghĩa bởi sự khác biệt lớn giữa tốc độ thải khí NO_2 của loại NC có chất lượng kém và loại còn an định cho phép phát hiện sớm và chính xác hơn sự có mặt của loại NC xấu trong kho bảo quản.

2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ thoát khí:

Từ kết quả được trình bày trên hình 2 ta thấy tốc độ thải khí luôn tăng cùng với nhiệt độ. Mức độ tăng phụ thuộc vào cấp chất lượng của mẫu NC. Loại mẫu có chất lượng khá ($t_y \geq 3$ năm) thì sự tăng V_{NO_2} xảy ra chậm, không có sự tăng đột biến, thể hiện sự vắng mặt của quá trình phân huỷ tự xúc tác trong NC. Trong khi đó với loại NC có chất lượng kém (t_y = 0) thì sự tăng nhiệt độ dẫn tới sự tăng vọt tốc độ thải khí NO_2.

Tuy nhiên khi tăng nhiệt độ đến 150^0C (vùng gần với nhiệt độ bốc cháy của NC) thì tốc độ thải khí NO_2 tăng vọt ngay cả với loại NC còn chất lượng tốt (hình 2).

Như vậy trong điều kiện bao gói kín thì sự phân huỷ NC sẽ làm tăng dần nồng độ và tốc độ thải khí NO_2, kèm theo đó là sự tăng nhiệt độ và áp suất khí trong phương tiện bao gói. Tuy nhiên sự tăng đột biến nhiệt độ, tốc độ thải khí và áp suất của hệ chỉ xảy ra khi đến giai đoạn bắt đầu có sự phân huỷ tự xúc tác của NC. Chính quá trình này dẫn đến sự tăng đột biến nhiệt độ, tốc độ thải khí và áp suất của hệ và tới một giá trị nhiệt độ nhất định (> 150^0C) sẽ xảy ra sự tự bốc cháy của NC.



Hình 2. Sự biến đổi tốc độ thải khí NO_2 trong quá trình gia nhiệt NC. Các đường 0, 1, 2, 3, 4 ứng với t_n=0, 1, 2, 3, 4 (năm).

IV-KẾT LUẬN:

-Đã đưa ra được phương pháp và quy trình thích hợp để xác định nồng độ và tốc độ thải khí NO_2. Phương pháp đã xây dựng có thể áp dụng để xác định nồng độ NO_2 thoát ra trong quá trình bảo quản vật liệu gốc NC.

-Đã chứng minh rằng tốc độ thải khí NO_2 có liên quan chặt chẽ với chất lượng của vật liệu gốc NC và căn cứ vào sự biến đổi V_{NO_2} có thể đánh giá được chất lượng của vật liệu gốc NC.

-Nhiệt độ có ảnh hưởng đến tốc độ thải khí NO_2 , đặc biệt là đối với loại NC không còn an định. Việc theo dõi tốc độ thải khí NO_2 khi gia nhiệt mẫu có thể là phương pháp phát hiện nhanh loại NC xấu có nguy cơ cháy nổ cao.

V-TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. I. V. Tisunhin, M. M. Ars; Curx porokhop; M. 1946.
2. I-N. J. Blay. Some Relationships between the Stability of Nitrate esters end the stability of propellants.
Symposiumon chemical problems connected with the stability of explosives. Ystad, May 28-30, 1973. Ld 1973/ 1983 I64.
3. Thuốc phóng keo. Phương pháp thử nghiệm Viây. 06 TCN 417-92 06 TCN 417-96
4. Thuốc phóng keo 1 gốc. Phương pháp thử nghiệm trắc quang. 06 TCN 558 - 96
5. Thuốc phóng keo 2 gốc. Phương pháp thử nghiệm trắc quang. 06 TCN 644 - 97

POLYME DẪN ĐIỆN TRONG NGHIÊN CỨU ĐẦU DÒ SINH HỌC (BIOSENSOR)

STUDY OF CONDUCTING POLYMER IN THE BIOSENSOR FIELD.

Lê Lan Anh, Đỗ Việt Anh và Nguyễn Thị Quỳnh Anh - Viện Hóa học - TTKHTN&CNQG

Summary: The capacity of conducting polymer in the formation of biosensor has been presented in this paper. By some examples of different biosensor (particularly enzyme - modified electrodes for glucose sensing) is proved the advantage of application of conducting polymers in this field. Now for us, the results are only the primitives but we hope in the few yeas ago will be developed if we were having the favorite conditions for continue this study.

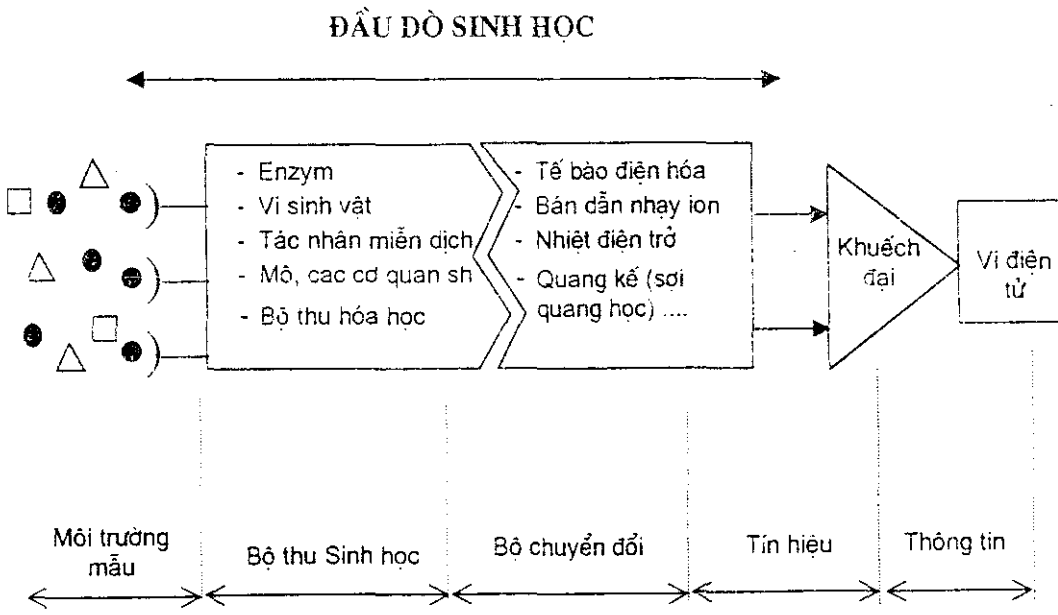
I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, do có nhiều ứng dụng quan trọng trong khoa học-công nghệ polyme dẫn điện như là vật liệu mới đã được quan tâm nghiên cứu ở nước ta [1,2,3]. Trong các ứng dụng đa dạng, polime dẫn điện đã được nghiên cứu làm đầu dò sinh học trong nghiên cứu phân tích điện hóa.

Điều trước tiên phải nêu rõ là trong cấu tạo của đầu dò sinh học, polime dẫn điện vừa phải đóng vai trò trung gian ôxy hóa khử trong việc vận chuyển điện tử giữa enzym với bộ chuyển đổi vừa phải gắn được enzym vào bộ chuyển đổi bằng liên kết đồng hóa trị đủ bền và ổn định sao cho dòng phản hồi của hệ có độ lập lại cao.

Trong khi vấn đề ghép nối đồng hóa trị enzym vào bộ chuyển đổi đã được nhiều tác giả đề cập đến thì việc ứng dụng chất trung gian ôxy hóa khử trong polyme dẫn điện vẫn còn là vấn đề mới mẻ. Trong báo cáo dưới dạng tham luận này, khả năng ứng dụng polyme dẫn điện trong chế tạo đầu dò nói chung và đầu dò sinh học xác định gluco nói riêng sẽ được minh chứng qua một số thí dụ cụ thể.

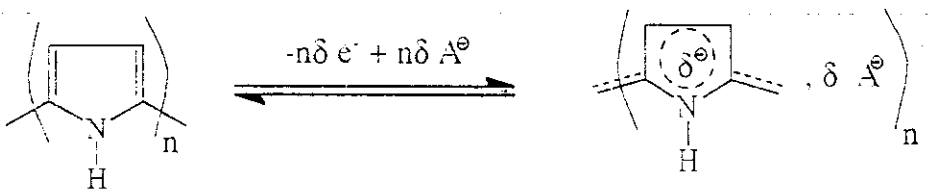
Đầu dò sinh học: Về cơ bản, một đầu dò sinh học có hai phần: bộ thu sinh học (bioreceptor) và bộ chuyển đổi (transducer) có thể mô tả như sơ đồ hình 1.



Hình 1: Sơ đồ cấu tạo đầu dò sinh học

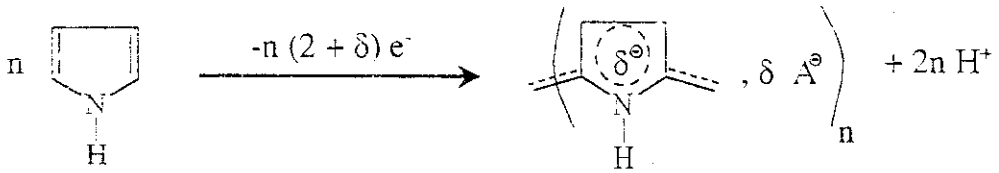
Polyme dẫn điện: Là những vật liệu hữu cơ do có cấu trúc điện tử đặc biệt nên có tính nội dẫn điện. Sự xen kẽ giữa nối đơn và nối đôi cho phép tạo ra một siêu orbital (superorbital) dẫn điện. Ở trạng thái trung hòa những polime này chỉ mang tính bán dẫn ($\sigma = 10^{-7} - 10^{-11}$ S/cm). Polyme trở thành polime dẫn điện ($\sigma = 1 - 10^{5}$ S/cm) khi được cấy ghép - pha tạp (doped), có nghĩa là khi các điện tử (điện tích - , doped n) hoặc các lỗ trống (điện tích +, doped p) được kích thích chuyển vào siêu orbital.

Phản ứng ghép - nhả (doped-undoped) ở đây, thực chất là một quá trình ôxy hóa khử hoàn toàn thuận nghịch, thí dụ phản ứng ô xy hóa khử của polypyrrole



Hình 2: Quá trình ô xy hóa khử thuận nghịch của polypyrrole

Tổng hợp polyme dẫn điện: Việc tổng hợp phần lớn các polyme dẫn điện thường được thực hiện bằng phép ghép nối ôxy hóa điện hóa các monome (naphthol [1], naphthalene [2], pyrrole [3,4,5], thiophene, aniline, tyramine [8],allyamine [7], quinone [9] vv.) hoặc các dẫn xuất của chúng [9,10]. Ưu việt của phương pháp điện hóa là có thể ôxy hóa các monome ở dạng dung dịch trong những điều kiện cho trước để trùng hợp được những lớp mỏng (film) ở trạng thái pha tạp kết tủa trên bề mặt điện cực. Quá trình trùng hợp điện hóa còn cho phép điều khiển độ dày mỏng của lớp màng bằng phương pháp đo culông (coulommetry)



Hình 3: Quá trình trùng hợp điện hóa của polypyrrole trên bề mặt điện cực.

Ứng dụng trong đầu dò sinh học

Bộ chuyển đổi là điện cực được phủ một lớp polyme dẫn điện bằng phương pháp tổng hợp điện hóa. Các polyme dẫn điện được ứng dụng làm đầu dò sinh học vì có những tính chất sau :

- Cố định được enzym do có thể tạo liên kết đồng hóa trị với các nhóm NH_2 hoặc COOH của enzym;
- Dễ tạo được trên bề mặt điện cực một lớp polyme dẫn điện theo các khuôn dạng và độ dày mỏng khác nhau bằng con đường điện hóa; và
- Vận chuyển điện tử do có thể chuyển dời điện tử giữa độ lõm (cavity) protein và điện cực; có khả năng làm giảm quá thế tạo nên bởi khoảng cách giữa lõm protein và điện cực.

II. THỰC NGHIỆM

II.1. Hóa chất và thiết bị

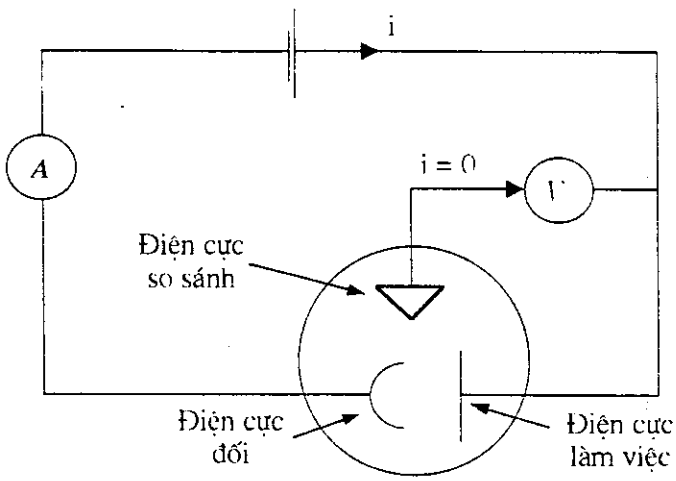
- Tất cả các hóa chất được sử dụng trong quá trình nghiên cứu đều là hóa chất siêu sạch của các hãng Aldrich, Merck. Nước cất pha chế các dung dịch cần thiết là nước cất siêu sạch.
- Tủ lạnh để bảo quản các enzym và các điện cực màng polyme dẫn điện chế tạo được.

- Các thí nghiệm tổng hợp polyme dẫn điện bằng con đường điện hóa đều được tiến hành với Potentiostat đa năng theo chế độ thế không đổi (potentiostatic) hoặc quét thế tuần hoàn (cyclic voltammetry).

II.2. Quy trình thực nghiệm

Việc nghiên cứu đánh giá đầu dò sinh học được thực hiện theo 3 bước :

- Thử tính chất điện hóa của màng polyme dẫn điện;
- Gắn enzym vào màng polyme dẫn điện và
- Thử hoạt động của đầu dò sinh học nhờ thiết bị điện hóa có sơ đồ hình 4.

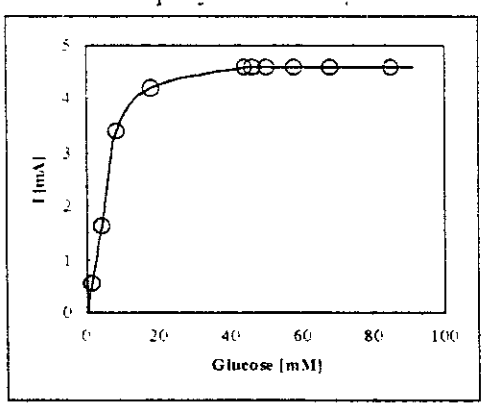


Hình 4: Hệ ba điện cực đo dòng ampe của điện cực màng polyme dẫn điện gắn enzyme

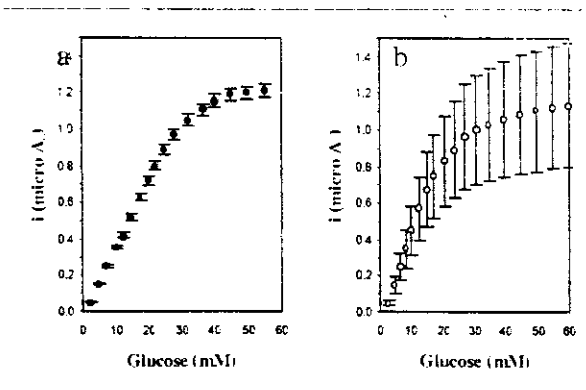
Việc nghiên cứu chứng minh cơ chế tạo màng và cấu trúc màng được thực hiện bằng các phương pháp phổ hồng ngoại IR [9] ex-situ, in-situ, phổ khả kiến-tử ngoại (UV-VIS) [9,10], kính hiển vi điện tử quét (SEM) [5,10] và kính hiển vi lực nguyên tử (AFM).

III. BÀN LUẬN

Trong phần này các tác giả chỉ trình bày ý kiến bàn luận về kết quả của những nghiên cứu về điện cực biến tính bằng màng mỏng polyme hữu cơ trong lĩnh vực đầu dò sinh học của một số nhà khoa học trên thế giới để làm nổi bật được vai trò của các polyme dẫn điện.



Hình 5: Dòng phản hồi của điện cực polypyrole-GOD với các nồng độ glucose khác nhau.

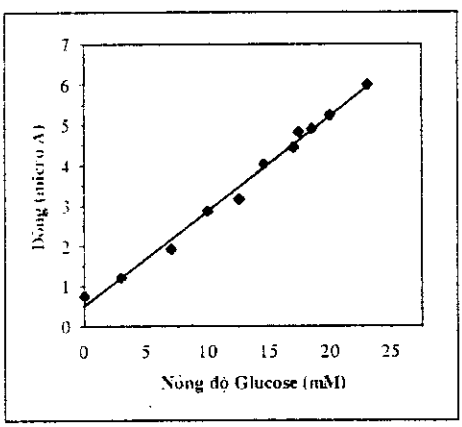


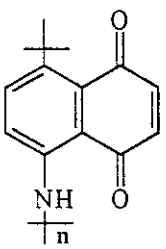
Hình 6: Độ lặp lại của đầu đo sinh học: đường cong chuẩn glucose đối với:
a) EDC/NHS *
b) Glutaraldehyde cố định GOD
* EDC : 1-ethyl-3 (3-Dimethylaminopropyl) carbodiiminide hydrochloride
NHS : N-hydroxysucciimide

Như trong phần thực nghiệm đã nêu, việc chế tạo các màng polyme dẫn điện và gắn enzym không có gì quá phức tạp, và các kết quả thu được cho thấy độ lập lại [4, 5, 6, 8] và thời gian sống của màng là tốt [8]. Ví dụ hình 5 và hình 6 trình bày kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc dòng phản hồi của điện cực polypyrole ghép enzyme glucose oxidasa (GOD) đối với glucose của các tác giả Nhật bản K. Kojima et al. [6].

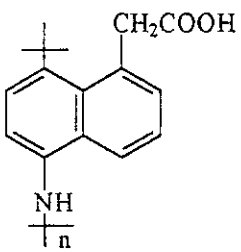
Đường cong trên hình 5 cho thấy trong khi độ bão hòa của điện cực là 40 mM, thì trong khoảng 0-20 mM glucose, có sự biến đổi tuyến tính giữa tín hiệu đo và nồng độ glucose. Đây chính là yêu cầu cơ bản của một đầu dò sinh học. Theo thời gian, các nhà khoa học lại tìm được những polyme dẫn khác, tăng độ bền và khoảng tuyến tính, nói cách khác là tăng độ nhậy và độ lập lại của các biosensor. Kết quả thu được cho thấy sự biến đổi của dòng phản hồi từ 0,7% đến 6,7% nồng độ bão hòa là hoàn toàn tuyến tính. Hình 6b cho thấy độ lập lại của 6 điện cực được chế tạo trong các ngày khác nhau và bảo quản ở 4°C trong đệm phốt phat, pH=6. Đường cong a trên hình 6 cho thấy khoảng phụ thuộc tuyến tính của tín hiệu đầu dò poly-tyramin gắn enzym [8] vào nồng độ glucose là khá rộng.

Đến nay, cấu trúc, cơ chế của màng hai lớp của polyme dẫn PANQ/PAANA cũng đã được nghiên cứu chứng minh [9] với điện cực màng hai lớp của polyme dẫn PANQ/PAANA người ta đã tìm thấy sự phụ thuộc của tín hiệu đo vào nồng độ glucose trong khoảng từ 0 đến 25 mM (hình 7).





PANO



PANE

Hình 7: Dòng phản hồi của điện cực biến tính GC/PANQ/PANEA với các nồng độ khác nhau của glucose.

IV. KẾT LUẬN

Từ vài năm lại đây, trên thế giới đã xuất hiện lĩnh vực khoa học mới: NGHIÊN CỨU POLIME DẪN ĐIỆN LÀM ĐẦU DÒ SINH HỌC.

Với các đầu dò sinh học, độ chính xác, tính chọn lọc cũng như phạm vi áp dụng của phương pháp phân tích điện hóa được nâng cao và mở rộng.

Đây là lĩnh vực khoa học cơ bản liên ngành giữa khoa học phân tích với khoa học vật liệu và sinh học, vừa có ý nghĩa khoa học vừa có ý nghĩa thực tiễn rất cần được xem là hướng ưu tiên phát triển của phân tích điện hóa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Lan Anh, M.C. Pham, S. Boullala, P. Lacaze
   Tạp chí Hóa học T. 34, số 4 , Tr. 80-83 (1996)
2. M.C.Pham, Lê Lan Anh, Nguyễn thị Huệ
   Tạp chí Hóa học T. 36, số 3, Tr. 90-95 (1998)
3. Trần Trung
   Tạp chí Hóa học T. 37, số 4, Tr. 96-103 (1999)
4. P. Janda and J. Weber
   J. Electroanal. Chem., 300, 119-127 (1991)
5. Min-Chol Shin & Hak-Sung Kim
   Biosensors & Bioelectronics, vol. 11. N1/2 pp. 161-169 (1996)
6. K. Kojima, T. U. Yamauchi, M. Shimomura
   Synthetic metals, 85, 1417-1418 (1997).
7. J. Hodak, R. Etchenique and E. J. Calvo
   Langmuir, 13, 2708-2716 (1997)
8. M. Sitrimorang, J. J. Gooding, D. B. Hibbert, D. Barnett ...
   Biosensors and Bioelectronics, 13, p. 953-962 (1998).
9. B. Piro, Viet Anh Do, Lan Anh Le, Mr Hedayatullah and M. Chau Pham
   Journal of electroanalytical Chemistry 486 p. 133-140, (2000)
10. A. Lima, P. Schottland, S. Sadki, C. Chevrot
    Synthetic Metals, 93, 33-41(1998)..

XÁC ĐỊNH CYANUA BẰNG PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ XUNG VI PHÂN SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC Ag/Ag_2S

DETERMINATION OF CYANIDE BY DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY AT A Ag/Ag_2S ELECTRODE

Nguyễn Bá Hoài Anh[a], Michael Sharp[b]

[a] Bộ Môn Hóa Phân Tích, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên Tp.HCM

[b] Bộ Môn Hóa Phân Tích, Đại Học Umea, Thụy điển

Abtract

A sensitive method for determination of trace amount of cyanide is decribed.This ion could be derteminated by differential pulse polarography at a Ag/Ag_2S electrode with the detection limit of 0.45 μM .

Mở đầu

Việc xác định sự ô nhiễm của Cyanua trong môi trường rất quan trọng do tính độc hại của nó. Nhiều phương pháp khác nhau đã được sử dụng để xác định ion này như phương pháp quang phổ phân tử[1,2], phương pháp phân tích sử dụng điện cực màng chọn lọc ion CN^- [2,3], phương pháp cực phổ và von-ampe[4,5]. Trong bài trước[6] chúng tôi đã trình bày phương pháp von-ampe sử dụng điện cực đĩa quay Ag để xác định hàm lượng vết của CN^-, trong bài này chúng tôi tiếp tục trình bày phương pháp cực phổ xác định ion này sử dụng điện cực đĩa Ag/Ag_2S.

Thực nghiệm

Hóa chất :

Các hóa chất sử dụng đều đạt độ tinh khiết phân tích trở lên. Dung dịch gốc NaCN được pha trong NaOH 0.1M và được chuẩn độ lại hàng ngày bằng dung dịch $AgNO_3$. Các dung dịch cyanua có nồng độ thấp hơn được pha loãng từ dung dịch này bằng NaOH 0.1M ngay trước khi sử dụng. Các dung dịch đều được pha bằng nước trao đổi ion từ hệ thống Milli-Q (Millipore Corp.).

Thiết bị :

Điện cực đĩa Ag (có diện tích bề mặt 0.2 cm^2) được sử dụng để chế tạo điện cực chỉ thị Ag/Ag_2S . Điện cực so sánh Calomen bão hòa (với KCl) và điện cực phụ trợ dây Pt đã được sử dụng trong hệ ba điện cực. Máy cực phổ PAR model 273 được điều khiển bằng phần mềm PAR 270 đã được sử dụng trong nghiên cứu.

Quá trình thí nghiệm:

Bề mặt điện cực đĩa Ag trước tiên được làm sạch với bột oxit nhôm đường kính 0.3μm (loại A, hãng Buehler), sau đó rửa sạch bằng hệ thống siêu âm trong 2 phút. Tiến hành chế tạo điện cực Ag/Ag_2S bằng cách điện phân điện cực đĩa Ag trong dung dịch Na_2S 1.10^{-5}M , nền NaOH 0.1M trong 200 giây ở thế -0.4V (so với SCE), tốc độ khuấy 2000 vòng/phút. Dung dịch khảo sát được đuổi oxi trong 10 phút, sau đó đường dòng – thế được ghi với điện cực chỉ thị Ag/Ag_2S trong khoảng -0.1V đến -0.7V, tốc độ quét thế 5mV/giây, biên độ xung 50 mV.

Kết quả và thảo luận

Đường cong cyclic của dung dịch NaCN 50 và 100μM , nền NaOH 0.1M, trong hình 1 cho thấy xuất hiện mũi ở thế khoảng -0.48V và -0.50V tương ứng. Với kỹ thuật xung vi phân mũi này có thế khoảng -0.4V. Chúng tôi cũng nhận thấy có sự dịch chuyển thế về phí âm hơn khi nồng độ CN^- tăng dần. Mũi thu được có thể do một trong hai quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực:

$$Ag_2S + 2CN^- \Leftrightarrow AgCN + S^{2-} \quad (1)$$

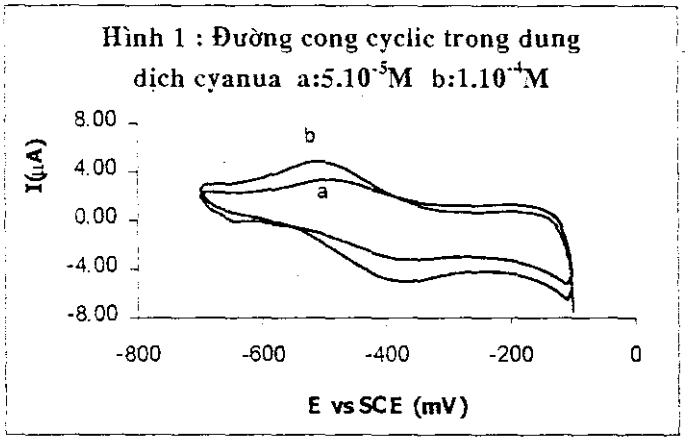
$$AgCN + e \rightarrow Ag + CN^- \quad (2)$$

Hoặc

$$Ag_2S + 4CN^- \Leftrightarrow 2Ag(CN)_2^- + S^{2-} \quad (3)$$

$$Ag(CN)_2^- + e \rightarrow Ag + 2CN^- \quad (4)$$

Nhằm xác định dạng tham gia phản ứng là AgCN hay $Ag(CN)_2^-$ phổ cyclic trong khoảng nồng độ từ 50 μM đến 1mM đã được ghi, qua đó thiết lập mối quan hệ của đỉnh thu được với log[CN^-]. Với những nồng độ nhỏ hơn do kỹ thuật cyclic không nhạy, kỹ thuật xung vi phân đã được sử dụng. Để loại trừ các ảnh hưởng có thể có đến quá trình ghi phổ, nhiệt độ của tế bào đo được duy trì ở 25 ± 0.1^{0}C đồng thời các thiết bị và



Hình 1 : Đường cong cyclic trong dung dịch cyanua a:5.10^{-5}M b:1.10^{-4}M

tế bào đo đều được chống nhiễu bằng hệ thống lồng Faraday.

Kết quả trong bảng 1 đã cho thấy chỉ số phối trí thu được là 1 ứng với dạng tham gia phản ứng là AgCN hay quá trình diễn ra trên điện cực theo các phản ứng (1) và (2). Kết quả cũng cho thấy có sự tăng dần của chỉ số phối trí khi nồng độ CN^- tăng, ứng với khuynh hướng tiến về 2 ở dạng $Ag(CN)_2^-$.

Bảng 1: xác định chỉ số phối trí p của dạng tham gia phản ứng điện cực:

Kỹ thuật	Khoảng nồng độ khảo sát (M)		
	$2.10^{-6} - 1.10^{-5}$	$2.10^{-5} - 1.10^{-4}$	$2.10^{-4} - 8.10^{-4}$
Xung vi phân	p = 0.90	p = 1.00	p = 1.08
Cyclic	p = 0.997 (quá trình anod) và p = 0.908 (quá trình catod)		

Khi thay đổi nồng độ nền NaOH đã cho thấy trong khoảng 0.01M đến 0.2M cường độ mũi thu được hầu như không thay đổi (hình 2), điều này cho phép xác định CN^- trong các nồng độ nền NaOH khá cao và tránh được việc pha loãng dung dịch CN^- sau khi chưng cất.

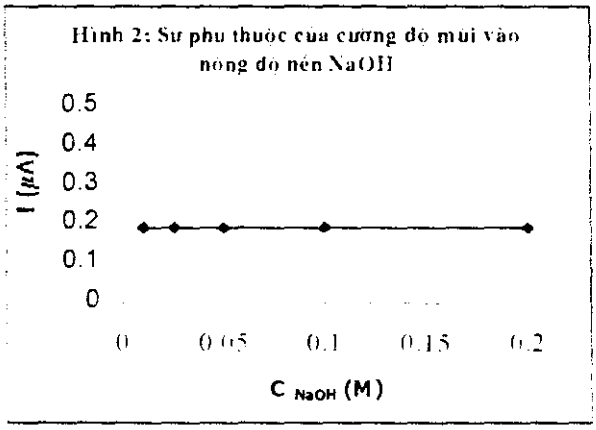
Tốc độ quét thế được thay đổi theo những giá trị gián đoạn từ 3 đến 50 mV/giây, kết quả khảo sát trong bảng đã cho thấy trong khoảng từ 3 đến 7mV/giây chiều cao và

độ lặp lại của mũi là tốt nhất. Việc chọn tốc độ quét 5mV/giây trong các khảo sát nhằm phù hợp với phần lớn các các máy cực phổ thông dụng hiện nay.

Bảng 2: Ảnh hưởng của tốc độ quét

Tốc độ (mV/giây)	3	5	7	10	20	50
I(μA) ±R.s.d(%)	0.1926 ±2.1%	0.1936 ±0.6%	0.1939 ±1.1%	0.1797 ±9.0%	0.1419 ±18.4%	0.1547 ±24.9%

Do điện cực sử dụng có dạng Ag/Ag_2S nên lượng Ag_2S trên bề mặt điện cực có thể ảnh hưởng đến chiều cao mũi cũng như giới hạn phát hiện và giới hạn xác định.Lượng Ag_2S sẽ tỉ lệ với nồng độ S^{2-} và thời gian điện phân chế tạo điện cực. Dựa theo kết quả khảo sát của Osteryoung[7] chúng tôi chọn thế điện phân -0.4V (so với SCE), nồng độ S^{2-} được sử dụng là 1.10^{-5}M và nền NaOH 0.1M. Để xác định lượng điện tích đã sử dụng, phương pháp hòa tan catod với kỹ thuật quét tuyến tính đã được sử dụng. Tỉ lệ lượng điện tích sử dụng trên mỗi cm^2 điện cực (mật độ điện tích) đã được sử



dụng để biểu diễn thay cho lượng Ag_2S /cm^2 diện tích. Bảng 3 và 4 cho thấy trong khoảng thời gian tích góp 150 đến 300 giây (hay 2350 μC/cm^2 – 4725 μC/cm^2) cường độ mũi cao và độ lặp lại tốt nhất.

Bảng 3 : Mật độ điện tích theo thời gian tích góp Ag_2S

Thời gian tích góp (giây)	100	150	200	250	300	350	500
Mật độ điện tích (μC/cm²)	1558	2350	3125	3915	4725	5810	7425

Bảng 4: ảnh hưởng của thời gian tích góp Ag_2S lên cường độ mũi

C_{CN^-}	4.10^{-6}M	1.10^{-5}M	1.10^{-4}M
Thời gian tích góp	I (μA) ± R.s.d (%)		
100	0.1695 ± 2.5%	0.3696 ± 1.9%	2.603 ± 0.2%
150	0.1943 ± 0.7%	0.4291 ± 1.1%	2.797 ± 0.6%
200	0.1925 ± 1.6%	0.4325 ± 0.4%	2.794 ± 0.5%
250	0.1919 ± 1.4%	0.4319 ± 0.6%	2.803 ± 0.3%
300	0.1908 ± 3.3%	0.4343 ± 0.9%	2.791 ± 0.4%
350	0.2030 ± 11.0%	0.4842 ± 4.8%	
500	0.2114 ± 17.8%	0.4783 ± 5.0%	

Việc khảo sát ảnh hưởng của các ion cho thấy Cl^-, Br^- và SCN^- không ảnh hưởng ngay cả khi nồng độ lớn hơn 200 lần trong khi $S_2O_3^{2-}$ ảnh hưởng khi nồng độ lớn gấp 6 lần . Ion I^- sẽ cho mũi ở thế khoảng -0.33V và phủ lên mũi của CN^- (khoảng -0.38V).

Ion Zn^{2+} chỉ ảnh hưởng khi nồng độ lớn hơn [illegible] M, ion Cu^{2+} làm giảm dần cường độ mũi, trong khi Pb^{2+} và Cd^{2+} sẽ từ từ phá nhưng mất điện cực do cũng tạo MS ít tan. Với ion Cd^{2+} hiện tượng này có thể nhận thấy dễ dàng qua sự hình thành của lớp CdS màu vàng trên bề mặt điện cực:

$$Ag_2S + Cd^{2+} + 2CN^- \Leftrightarrow CdS + 2AgCN$$

Phần lớn các ion này có thể được loại trừ qua quá trình chưng cất nên có thể không quan tâm đến.

Ứng dụng trong phân tích:

Điện cực điện phân tích góp ở 200 giây (3125 $\mu C/cm^2$) đã được sử dụng để lập đường chuẩn và khảo sát giới hạn phát hiện cũng như giới hạn xác định.

Giới hạn phát hiện và giới hạn xác định tính từ 3δ và 10δ của 11 tín hiệu nền.

Bảng 5: giới hạn phát hiện và giới hạn xác định

Giới hạn phát hiện	Giới hạn xác định
$0.45.10^{-6}$M hay 0.012 mg/L	$1.15.10^{-6}$M hay 0.03[illegible] mg/L

Đường chuẩn thu được cho thấy có khoảng tuyến tính rất rộng, tuy nhiên tùy theo khoảng nồng độ sẽ thu được hệ số góc khác nhau, có thể ứng với sự thay đổi từ từ của dạng phản ứng từ AgCN sang $Ag(CN)_2^-$.

Bảng 6: Đường chuẩn điện cực Ag/Ag_2S

Khoảng nồng độ	Phương trình hồi qui	
2.10^{-6}M – 8.10^{-5}M	I = 44530 C_{CN^-} + 0.0120	r = 0.9999
1.10^{-5}M – 8.10^{-4}M	I = 23699 C_{CN^-} + 0.2095	r = 0.9997
1.10^{-3}M – 1.10^{-2} M	I = 21373 C_{CN^-} + 0.5538	r = 0.9998

Ba mẫu tự tạo và ba nước thải đã được chuẩn bị và xác định. Với mẫu nước thải, phương pháp cực phổ xung vi phân sử dụng điện cực giọt Hg (hệ điện cực SMDE PAR 303) đã được sử dụng làm phương pháp so sánh. Kết quả thu được với điện cực Ag/Ag_2S rất phù hợp với lượng CN^- đã lấy và với phương pháp so sánh.

Bảng 7: Kết quả xác định mẫu tự tạo bằng phương pháp thêm chuẩn

C lấy (M)	C xác định (M)			Trung bình (M)	R.s.d(%)
$2.40.10^{-5}$	$2.34.10^{-5}$	$2.40.10^{-5}$	$2.34.10^{-5}$	$2.36.10^{-5}$	1.47
$6.30.10^{-5}$	$6.38.10^{-5}$	$6.22.10^{-5}$	$6.25.10^{-5}$	$6.28.10^{-5}$	1.35
$3.60.10^{-5}$	$3.58.10^{-5}$	$3.55.10^{-5}$	$3.64.10^{-5}$	$3.59.10^{-5}$	1.27

Bảng 8: Kết quả xác định mẫu nước thải bằng phương pháp đường chuẩn

Điện cực	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3
Ag/Ag S	$(4.75 \pm 0.20).10^{-5}$M	$(7.74 \pm 0.25).10^{-5}$M	$(8.91 \pm 0.24).10^{-5}$M
Giọt Hg	$(4.73 \pm 0.31).10^{-5}$M	$(7.74 \pm 0.39).10^{-5}$M	$(8.89 \pm 0.18).10^{-5}$M

Kết luận

Phương pháp phân tích cực phổ xác định hàm lượng cyanua sử dụng điện cực Ag/Ag_2S cho phép xác định chính xác trong khoảng nồng độ rộng, ít chịu ảnh hưởng của môi trường kiềm và ít độc hại do không sử điện cực giọt thủy ngân.

Tài liệu tham khảo

1.J.Epstein, Anal. Chem. 19 (1947) 272.
2.Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed., American Public Heath Association, Washington, 1989.
3.M.T. Neshkova, E.M. Pancheva, Anal. Chim. Acta 242 (1991) 73.
4.N.A. Ulakhovich, D.Z. Zakieva, Yu.G. Galyametdinov, G.K. Budnikov, Zh. Anal. Chim. 48 (1993) 1048.
5.J.H. Karchmer, M.T. Walker, Anal. Chem. 27 (1955) 37.
6.Nguyen Ba Hoai Anh, Michael Sharp, Anal. Chim. Acta (2000), 145.
7.K. Shimizu, R.A. Osteryoung, Anal. Chem. 68 (1981) 3789.

KHẢO CỨU PHƯƠNG PHÁP THÊM CHUẨN VÀ ÁP DỤNG ĐỂ XÁC ĐỊNH CÁC ION BẰNG ĐIỆN CỰC MÀNG CHỌN LỌCBÀN LUẬN, LẬP TRÌNH, KẾT QUẢ ÁP DỤNG

STANDARD ADDITION METHOD FOR ION SELECTIVE ELECTRODE PRINCIPLE - PROGRAMME - APPLICATION

Nguyễn Bá Hoài Anh, Cù Thành Long

Bộ môn hóa phân tích trường Đại học khoa học tự nhiên tp Hồ Chí Minh

Abstract

In this work, we :

1. *Discussed about theory of standard addition method in the case the relationship between concentration and signal are logarithm.*
2. *Established a program for standard addition method and applied in analysis with copper and cyanide ion selective electrodes.*

Đặt vấn đề tóm tắt nội dung

Như đã biết, việc phân tích các mẫu thực tế nhất thiết phải xem ảnh hưởng của thành phần nền mà nhiều trường hợp không thể biết đích xác. Để loại trừ ảnh hưởng của thành phần nền từ lâu người ta đã biết dùng *phương pháp thêm chuẩn* [PPTC]. Bằng cách này có thể nâng cao rõ rệt độ đúng của kết quả phân tích mẫu.

Việc áp dụng PPTC nói chung là đơn giản nếu tín hiệu phân tích có liên hệ tuyến tính với nồng độ chất cần phân tích, như ta thường gặp trong phương pháp phân tích trắc quang. Tuy nhiên, khi quan hệ này là *phi tuyến* thì vấn đề trở nên phức tạp vì mỗi dạng phi tuyến đòi hỏi phải xử lí tín hiệu phân tích theo một cách riêng để tính ra nồng độ chất cần phân tích cũng như để tính sai số kết qủa phân tích chung cuộc.

Bài này chỉ đề cập tới PPTC khi giữa tín hiệu phân tíchY_I và nồng độ X_I của chất cần phân tích có quan hệ tuyến tính *dạng logarit*, mà phương trình hồi qui là:

$$Y_I = a + b \log X_I \qquad (\text{với } X_I = X_o + m_I) \quad (1)$$

Ở đây, X_o và X_I là nồng độ chất phân tích khi không thêm và có thêm chuẩn; m_I là nồng độ chuẩn thêm vào mẫu ở lần thứ i trong số k lần thêm chuẩn; i = 0,1,... ,k . Dạng phi tuyến này của PPTC tỏ ra rất phù hợp khi phân tích các ion bằng điện cực màng chọn lọc [MCL]. Cách phân tích này dựa trên nguyên tắc của phương pháp điện thế kế trực tiếp mà điện cực MCL được dùng làm điện cực chỉ thị. Chúng tôi gọi tắt đây là phương pháp MCL *có thêm chuẩn* để phân biệt với phương pháp MCL *không thêm chuẩn*. Trong phương pháp MCL, dù là loại nào thì tín hiệu phân tích Y_i nói trên cũng chính là hiệu thế E_I giữa đIện cực MCL với một đIện cực qui chiếu. Có thể dễ dàng đo E_i ứng với X_i bằng một thiết bị đo thế điện cực kiểu như thiết bị đo pH. Phương pháp MCL *có thêm chuẩn* chỉ có ứng dụng khá hạn chế do tính toán phức tạp và chưa được khảo cứu tường tận.

Về nguyên tắc, việc tính toán đúng nồng độ X_0 theo phương pháp MCL *có thêm chuẩn* chỉ có thể thực hiện bằng một phương pháp giải gần đúng nào đó. Phương pháp gần đúng của chúng tôi đã được lập trình trên máy vi tính để tiện áp dụng riêng cho phương pháp MCL trong thực tế. Trong một bài sau chúng tôI sẽ đề cập một phương pháp gần đúng có tính khái quát hơn để áp dụng cho một quan hệ logarit bất kỳ giữa nồng độ và tín hiệu đo. Ngoài ra bài này còn chú trọng cách đánh giá sai số của X_0 mà hiện nay chưa thấy bàn luận thỏa đáng khi tham khảo tài liệu. Nhân tiện, khi thấy cần thiết chúng tôi có bàn luận về lý thuyết phương pháp thêm chuẩn.

I.Bàn luận về các điều kiện áp dụng và nhược điểm chính của phương pháp MCL *không thêm chuẩn*

Khi này phương trình (1) chuyển thành: $Y_0 = a + b\log X_0$ (2)

Theo khảo cứu của chúng tôi thì hệ số thực nghiệm a phụ thuộc chủ yếu vào đặc điểm của hệ điện cực MCL và điện cực qui chiếu, vật liệu làm cầu nối và thành phần nền. Hệ số thực nghiệm b thường dao động xung quanh giá trị lý thuyết 2.303RT/nF và cũng phụ thuộc vào thành phần nền và ngoài ra còn vào khoảng nồng độ X_0 đem khảo sát. Trong phương pháp không thêm chuẩn này, ta đo một dãy giá trị thực nghiệm Y_{TC} ứng với giá trị đã biết trước X_{TC}. Từ đó dễ dàng tính được a và b bằng cách chuyển dạng hồi qui phi tuyến (2) thành dạng hồi qui tuyến tính:

$$Y_{TC} = a + b\,Z_{TC} \qquad \text{với } Z_{TC} = \log X_{TC} \qquad (3)$$

Sau khi tính a và b (sử dụng mode LR) ta tính được X_0 từ Y_0 theo (2). Cách đánh giá sai số của X_0 khi này khá tương tự như đã nói trong tài liệu [1,2]. Sau đây xin nêu một số điều kiện và nhận xét về phương pháp MCL *không thêm chuẩn* :

1) Về nguyên tắc tổng số điểm N của dãy chuẩn phải thỏa mãn hệ thức về số bậc tự do f của thí nghiệm hồi qui, nghĩa là $f = N-2 \geq 1$. Độ chính xác càng nâng cao khi f càng lớn. Khoảng X_{TC} được chọn sao cho phép hồi qui từ phương trình (3) có hệ số tương quan tuyến tính $R > 0.99$ để đạt độ chính xác cần thiết.
2) Nếu chọn *khoảng tin cậy tương đối* (KTC_R) ứng với xác xuất P= 0.95 làm thước đo của độ chính xác thì cần thỏa mãn điều kiện : $KTC_R(X_{TC}) << KTC_R(Y_{TC})$ và $KTC_R(Y_{TC})$ đồng nhất thống kê với $KTC_R(Y)$.
3) Cần phải lập được thành phần nền *mô phỏng đúng* theo từng loại mẫu thực tế. Đây là điều kiện rất khó đáp ứng trong thực hành phân tích đại trà. Nếu không lập được thành phần nền phù hợp thì có nguy cơ mắc sai số hệ thống, *có thể là rất lớn*, suy giảm rõ rệt độ đúng của kết quả phân tích, như ta thấy từ ví dụ minh họa sau:

Giả thử, sai lệch hệ thống của giá trị thực nghiệm Y_0 giữa dung dịch chuẩn có và không có thành phần nền là $\Delta Y_0 = +0.010V$. Nếu hệ số thực nghiệm b=0.0595 V thì phép xác định X_0 theo phương trình (2) sẽ mắc sai số hệ thống tương đối $\Delta X/X_0 = (Y_0 * 2.303)/b = +0.39 \equiv +39\%$ (!). Đáng lưu ý là trong thực tế đại lượng tuyệt đối $|\Delta Y_0|$ do sai khác thành phần nền còn có thể lớn hơn nhiều lần nữa. Đó là chưa kể đến một loại sai số hệ thống rất đặc thù nữa của phương pháp MCL *không thêm chuẩn* mà thường gọi là sai số "nhớ". Nguyên do là khi đo Y_0 liên tiếp của hai dung dịch có thành phần nền khác nhau thì ở lần sau thời gian thiết lập cân bằng điện hóa thường bị kéo dài do sự " lưu luyến " giá trị Y_0 đo của lần trước. Thực nghiệm của chúng tôi cho thấy cả hai loại sai số hệ thống này mà thực chất đều liên quan tới ảnh hưởng của thành phần nền có thể được giảm thiểu đáng kể khi áp dụng phương pháp MCL *có thêm chuẩn*. Rõ ràng là sự đo Y_0 liên tiếp của dung dịch mẫu không thêm và có thêm chuẩn cho phép ta tránh được sai số " nhớ "vì thành phần nền hầu như không thay đổi.

Để tiện cho việc tính toán ta qui ước về đơn vị như sau:

- Y_0, Y_i có đơn vị là mV;
- X_0, X_i m_i có đơn vị là mg/L, tức là ppm;
- Hệ số a và b có đơn vị là mV, do đó b=0.0595V đổi thành b=59.5mV.

II Khảo cứu và bàn luận về phương pháp MCL *có thêm chuẩn*

Chúng tôi đã khảo cứu 2 cách thực hiện gọi tương ứng là PPTC trước định mức và PPTC sau định mức.

II.1 PPTC trước định mức

- **Cách làm:** Ta lập một dãy bình mức chứa cùng một thể tích chính xác của mẫu nghiên cứu, chỉ thay đổi thể tích thêm vào của dung dịch chuẩn. Sau đó thêm tất cả các bình này cùng một lượng tác chất phù trợ rồi định mức. Vậy X_0 trong bình mức đầu không thêm chuẩn chính là nồng độ cần xác định ứng với $Y_i = Y_0$. Các bình còn lại có nồng độ $X_i = X_0 + m_i$ với i=1.....k (như phương trình(1)).
- **Cách lựa chọn m_i :**Chúng tôi sử dụng phép tính gần đúng X_0 dựa trên *nguyên lý ngoại suy đồ thị* [3] , nên khác với phương pháp MCL không thêm chuẩn, ở đây f = k-2 ≥ 1, vậy N ≥ 4 hay k ≥ 3. Ta tính được X_0 theo trình tự sau:

1. Trước hết ta thực hiện dãy biến đổi sau:

$$Y_i = a + b \log(X_0 + m_i)$$
$$(Y_i/b) = (a/b) + \log(X_0 + m_i)$$

Giá trị b ban đầu được chọn là giá trị đặc trưng cho mỗi điện cực sử dụng mà chúng tôi gọi là giá trị gần đúng bậc 0. Lấy đối loga cho cả hai vế , ta có :

$$E^{-(Y_i/b)} = E^{-(a/b)} * (X_0 + m_i) \qquad (4)$$

Đặt $E^{-(Y_i/b)} = W_i$; $E^{-(a/b)} * X_0 = A$; $E^{-(a/b)} = B$; do đó (4) chuyển thành :

$$W_i = A + B * m_i \qquad (5)$$

2. Từ hệ thống các phương trình thực nghiệm (5) với I= 1, ... , k khi áp dụng phép giải tích hồi quy tuyến tính (dùng mode LR của máy tính bỏ túi) ta dễ dàng tính được A và B . Mặc dù đã đạt R > 0.99, theo *nguyên lý ngoại suy đồ thị* thì đó vẫn chỉ là hai thông số *gần đúng bậc 0* nên ta ký hiệu là $A^{(0)}$ và $B^{(0)}$.Từ đó cũng tính được giá trị *gần đúng bậc 0* của X_0 theo biểu thức:

$$X_0^{(0)} = A^{(0)} / B^{(0)} \qquad (6)$$

3. Để đạt tới những giá trị gần đúng bậc cao hơn của X_0, cứ mỗi lần thêm m_i ta lập một cặp phương trình thực nghiệm giống như (1) căn cứ vào hai điểm của đồ thị: một điểm ứng với i=0 (không có mặt trong mode LR) và điểm kia ứng với i bất kỳ . Ta có :

$$Y_0 = a^{(1)} + b^{(1)} \log X_0^{(0)} \qquad (7)$$
$$Y_i = a^{(1)} + b^{(1)} \log (X_0^{(0)} + m_i) \qquad (8)$$

Lấy (8) trừ đi (7) vế với vế

$$\Delta Y_i = Y_i - Y_0 = b^{(1)} \log\{ (X_0^{(0)} + m_i) / X_0^{(0)} \} \qquad (9)$$
$$b^{(1)} = \Delta Y_i / \log\{ (X_0^{(0)} + m_i) / X_0^{(0)} \} \qquad (10)$$
$$(X_0^{(1)} + m_i) / X_0^{(1)} = E^{-\{b^{(1)}/\Delta Y_i\}} \qquad (11)$$
$$b^{(2)} = \Delta Y_i / \log\{ (X_0^{(1)} + m_i) / X_0^{(1)} \} \qquad (12)$$
$$(X_0^{(2)} + m_i) / X_0^{(2)} = E^{-\{b^{(2)}/\Delta Y_i\}} \qquad (13)$$

Lập lại quá trình nhiều lần, ở lần cuối:

$$b^{(n)} = \Delta Y_i / \log\{ (X_0^{(n-1)} + m_i) / X_0^{(n-1)} \} \qquad (14)$$

Khi này phải thỏa mãn điều kiện $| b^{(n)} - b^{(n-1)} | < \varepsilon$ (tự chọn) (15)

Tùy thuộc KTC(Y_i) mà chọn ε. Sự khảo cứu của chúng tôi cho thấy có thể chọn ε trong khoảng từ 0.01 đến 0.5mV.

4. Tính giá trị đúng của X_0: Khi thỏa điều kiện (15), từ (14) suy ra $X_0^{(n-1)} \equiv X_{0,I}$ và

$$(X_{0,i} + m_i) / X_{0,i} = E - \{b^{(n)} / \Delta Y_i\} = \phi_i \Rightarrow X_{0,i} = m_i \{\phi_i / (1-\phi_i)\} \quad (16)$$

Vì có cả thảy k lần thêm m_I nên ta lấy trung bình: $X_0 = (\sum X_{0,i})/k$ (17)

- ***Cách đánh giá sai số của X_0 dựa theo*** **KTC(X_0):** Căn cứ phân bố Student ta có $KTC(X) = \pm t_{0.95,f=k-1} * s_x / \sqrt{k}$ trong đó $s_x = \{\sum (X_{0,i} - X_0)^2/(k-1)\}^{1/2}$ (18)
- ***Lập trình tính*** **X_0 và KTC(X_0)***:* xem phụ lục.

II.2 PPTC sau định mức

- ***Cách làm:*** Ta lấy ra một thể tích chính xác $V_{mẫu}$ của dung dịch mẫu cho vào bình mức có thể tích là V_{bm}; thêm các tác chất cần thiết rồi định mức. Vậy chất cần phân tích trong bình mức này có nồng độ X_0. Lấy ra một thể tích chính xác V từ bình mức kể trên cho vào bình điện phân đã hong khô rồi đo hiệu thế Y_0 tương ứng với X_0. Sau khi đo Y_0 ta thêm vào bình điện phân này ở lần thêm thứ i một thể tích chính xác tổng cộng là V_i của dung dịch chuẩn có nồng độ X_{TC}. Vậy nồng độ chất phân tích trong bình điện phân sau khi đã thêm chuẩn ở lần thứ i là:

$$X_i = (X_0 * V + X_{TC} * V_i) / (V_0 + V_i) \quad (19)$$

Quan hệ giữa Y_i và X_i hoàn toàn như diễn tả bởi phương trình (1).

- ***Cách lựa chọn*** V_i **:** Giá trị V_i được chọn bằng thực nghiệm sao cho thỏa điều kiện $1/(Y_{i+1} - Y_i) > 10\, KTC(Y_i)$ và $2/V_i < (10 * X_0 * V)/X_{TC}$ và trong khoảng V_i khảo sát thì đường hồi qui cần đạt hệ số tương quan $R > 0.99$.
- ***Cách tính*** **X_0 và đánh giá sai số của X_0:** Về cơ bản tương tự PPTC trước định mức, Phương trình (1) trở thành:

$$Y_i = a + b \log(X_0 * V + X_{TC} * V_i) / (V_0 + V_i) \quad (20)$$

Đặt $V/(V + V_i) = d_i \Rightarrow V_i/(V_0 + V_i) = 1 - d_i \Rightarrow X_{TC}(1 - d_i) = C_i$

$$Y_i = a + b \log(X_0 d_i + C_i) \quad (21)$$

Lấy đối loga: $E^{-(Y_i)} = E^{-(a)} * E^{-(b)} * (X_0 d_i + C_i)$ (22)

Đặt $E^{-(Y_i)} = W_i$; $E^{-(a)} * E^{-(b)} * (X_0 d_i) = A$; $E^{-(a)} * E^{-(b)} = B$

do đó (22) chuyển thành: $W_i = A + B * C_i$ (23)

áp dụng LR ta tính được: $A \equiv A^{(0)}$ và $B \equiv B^{(0)}$

Tương tự (6): $X_0^{(0)} d_i = A^{(0)}/B^{(0)}$ (24)

Tương tự (10): $b^{(1)} = \Delta Y_i / \log(X_0^{(0)} d_i + C_i)$ (25)

Tương tự (11): $(X_0^{(1)} d_i + C_i)/X_0^{(1)} = E^{-(b^{(1)}/\Delta Y_i)}$ (26)

Tương tự (25): $b^{(2)} = \Delta Y_i / \log(X_0^{(1)} d_i + C_i)$ (27)

Sau đó lặp lại cho đến khi thỏa điều kiện (15) và làm tiếp giống như PPTC *trước định mức*. PPTC *sau định mức* thuận tiện hơn khi phân tích mẫu thực tế vì cho phép thay đổi lượng chuẩn thêm vào ngay sau khi biết kết qủa đo của lần thêm trước.

Cách lập trình để tính đúng X_0 và $KTC(X_0)$ tương tự như PPTC *trước định mức*.

III Kiểm tra thực nghiệm chương trình tính X_0 và KTC(X_0) áp dụng cho phương pháp MCL *có thêm chuẩn*

Tính phức tạp của quá trình tính đúng X_0 và $KTC(X_0)$ khiến cho phương pháp MCL *có thêm chuẩn* chỉ có ý nghĩa thực tế nếu mọi tính toán được lập trình sẵn sàng và cần kiểm tra hoạt động của chương trình đã lập được bằng thực nghiệm.

Chúng tôi tạo một mẫu giả có thành phần nền nhất định và đã biết đúng X_{0LT}

Sau đó thêm các lượng dung dịch chuẩn khác nhau theo đúng cách làm của PPTC *trước định mức và sau định mức*. Chọn điện cực MCL thích hợp, đo hiệu thế Y_0 và Y_i. Tính $X_{0,TN}$ và KTC($X_{0,TN}$). So sánh với $X_{0,LT}$.

Chúng tôi sử dụng hai điện cực MCL cho ion Cu^{2+} và ion CN^- là những điện cực MCL chế tạo tại Bộ Môn Hóa Phân Tích, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên TpHCM cho việc kiểm tra này. Kết quả kiểm tra ghi trên các bảng 1,2,3.

III.1. Kiểm tra PPTC *trước định mức*. Sử dụng điện cực MCL ion Cu^{2+} với nền CH_3COONa 0.05 M + CH_3COOH 0.05M. Tiến hành xác định 3 lần riêng biệt cho mỗi $X_{0,TN}$ và KTC($X_{0,TN}$). ở đây X và m_i có đơn vị mol/L (M)

Bảng 1: Ion Cu^{2+} có $X_{0,LT1}$ =**1.00*10^{-6} M** và $X_{0,LT2}$ = **1.90*10^{-5} M**

Y(mV)	m_i (M*10^6)				$X_{0,TN1} \pm KTC_{TRONG}$ $f_{TRONG}=2$	$X_{0,TN1} \pm KTC_{TỔNG}$ $f_{TỔNG}=6$
	0.00	0.50	1.00	1.50		
Y,lần 1	31.4	36.2	39.4	42.4	1.12 ± 0.13	1.10 ± 0.10
Y,lần 2	31.6	36.3	39.7	42.5	1.14 ± 0.05	
Y,lần 3	30.9	35.8	39.2	41.9	1.02 ± 0.12	

Y(mV)	m_i (M*10^6)				$X_{0,TN2} \pm KTC_{TRONG}$ $f_{TRONG}=2$	$X_{0,TN2} \pm KTC_{TỔNG}$ $f_{TỔNG}=6$
	0.00	0.50	1.00	1.50		
Y,lần 1	68.7	74.1	77.9	83.2	1.89 ± 0.06	1.91 ± 0.15
Y,lần 2	68.4	73.9	77.5	83.0	1.91 ± 0.16	
Y,lần 3	68.8	74.2	78.2	83.5	1.92 ± 0.21	

III.2. Kiểm tra PPTC *sau định mức*. Sử dụng điện cực MCL ion Cu^{2+} với nền CH_3COONa 0.05 M + CH_3COOH 0.05M và điện cực MCL ion CN^- với nền NaOH 0.1M. Tiến hành xác định 3 lần riêng biệt cho mỗi $X_{0,TN}$ và KTC($X_{0,TN}$). ở đây X_0 và X_{TC} có đơn vị mg/L (ppm), V_i có đơn vị là mL.

Bảng 2: Ion Cu^{2+} có $X_{0,LT1}$ = **0.963 ppm** V = 100 ml

Y(mV)	V_i(ml) (X_{TC} = 6355 ppm)				$X_{0,TN1} \pm KTC_{TRONG}$ $f_{TRONG}=2$	$X_{0,TN1} \pm KTC_{TỔNG}$ $f_{TỔNG}=6$
	0.000	0.020	0.040	0.060		
Y,lần 1	63.0	73.7	79.3	83.2	0.952 ± 0.041	0.979 ± 0.042
Y,lần 2	63.0	73.5	79.3	83.2	0.995 ± 0.032	
Y,lần 3	62.9	73.4	79.2	83.0	0.990 ± 0.054	

Bảng 3 : Ion CN^- có $X_{0,LT1}$=**0.090** ppm V = 200 ml

Y(mV)	V_i(ml) (X_{TC} = 100 ppm)				$X_{0,TN1} \pm KTC_{TRONG}$ $f_{TRONG}=2$	$X_{0,TN1} \pm KTC_{TỔNG}$ $f_{TỔNG}=6$
	0.000	0.020	0.040	0.060		
Y,lần 1	-356.5	-379.3	-395.0	-407.2	0.091 ± 0.006	0.093 ± 0.006
Y,lần 2	-354.6	-377.8	-394.6	-406.4	0.093 ± 0.005	
Y,lần 3	-366.5	-388.5	-404.2	-415.9	0.095 ± 0.006	

Nhận xét: Chương trình chạy tốt. Phương pháp MCL *có thêm chuẩn* ở cả hai kiểu thêm đều đạt độ đúng cao với điều kiện phép đo hiệu thế có độ chính xác tương xứng.

Kết Luận

1. Đã bàn luận về lí thuyết PPTC khi tín hiệu phân tích Y và nồng độ X có quan hệ phi tuyến dạng logarit.
2. Đã khảo cứu các điều kiện nguyên lý để tính nồng độ X và KTC(X) trong PPTC khi phân tích các ion bằng MCL. Trên cơ sở đó đã lập chương trình tính X và KTC(X).
3. Đã kiểm tra chương trình tính X và KTC(X) bằng thực nghiệm trên điện cực MCL cho ion Cu^{2+} và CN^- điện cực chế tạo tại BM Phân tích ĐHKHTN TPHCM.

Tài liệu tham khảo

1.Cù Thành Long, "Giáo trình xử lý thống kê trong thực nghiệm hóa học", Tủ sách Đại Học KHTN Tp.HCM – 1999.

2.Cù Thành Long, "Hướng dẫn cách tính sai số đo lường trong phân tích kiểm tra dựa trên phương pháp thống kê hiện đại và qui định của ISO GUIDE 1993", Nhà xuất bản Đại Học Quốc Gia Tp.HCM – 2000.

3.Tibor Török, József Mika và Erno genus. "Emission Spectrochemical Analysis". Nhà xuất bản Matxcơva, bản tiếng Nga – 1982.

Phụ Lục

1.Chương trình cho phương pháp thêm chuẩn trước định mức

```
Program them truoc dinh muc;
var
        ch,ch1,i1,i2,i3:Char;
        k1,k2,k3,k4,K5,c,c1,d,v1,S,S1: real;
        m,n1,j:integer;
        x,y,e:array[1..20] of real;
Procedure bptt;
Var
     a,b,x1,y1: real;
     i:byte;
Begin
     y1:=0;x1:=0;a:=0;b:=0;c:=0;d:=1;
  For i:=1 to m+1 do
      begin
           y1:= y1+y[i]; x1:=x1+x[i];
           a:=a+x[i]*y[i];b:=b+sqr x[i]);
      end;
           c:=((m+1)*a-x1*y1)/((m+1)*b-sqr x1));
           d:=(b*y1-x1*a)/((m+1)*b-sqr(x1));
           c1:=(b*y1-x1*a)/((m+1)*a-x1*y1);
End;

{--------------------CHUONG TRINH CHINH---------------------------------}

Begin
ch:='Y';
While Upcase(ch)='Y' do
Begin
   ch1:='Y';
   While Upcase(ch1)='Y' do
     Begin
```

```
      l1:='Y';
      While Upcase l1 ='Y' do
        begin
write('Cho  so lan  them  dung dich  chuan            :  ');readln(m );
writeln('Cation co S duong, Anion co S am                  ');
write('Cho  he so goc  cua  duong chuan  S             :  ');readln(S );
write('Cho  the cua dung dich  khi chua them           :  ');readln(e[1]);
            x[1]:=0;
            write('Ban co muon sua lai cac gia tri khong ? (Y/N)  :  ');
readln(l1);
        end;
       l2:='Y';
      While Upcase(l2 ='Y' do
        begin
          For j:=1 to m do
            begin
             write 'Cho  nong  do  lan  them  thu    ',j,'       :  ');
readln(x[j+1]);
            end;
          write('Ban co muon sua lai cac gia tri khong ? (Y/N)  :  ' );
readln(l2);
        end;
        l3:='Y';
      While Upcase(l3 ='Y' do
        begin
          For j:=1 to m do
            begin
write('Cho  the  do  sau  khi  them  lan  thu    ',j,'    :' );
readln(e[j+1]);
            end;
          write('Ban co muon sua lai cac gia tri khong ? (Y/N)  :  ' );
readln(l3);
        end;
Write('Ban co muon sua lai tat ca cac gia tri tu dau khong ? (Y/N) : ' );
Readln(ch1);
      End;
     k1:=0; k2:=30;K5:=60;
Repeat
begin
 n1:=0;
     For j:=1 to m+1 do
        begin
            y[j]:=Exp 2.302585093*e[j]/S);
        end;
     bptt;
If C1<=0 then C1:=y[1]/c;
     S1:=2.302585093*(e[1]-e[m+1])/ln(c1/(c1+x[m+1]));
        If ABS(S1-S)<0.05 then
          begin
         writeln('Nong do can tim cua dung dich la : ', c1,' mol/L ');n1:=1;
           writeln('-------------------------------------------------' );
          end
        Else
            begin
                If s1>s then
                  begin
                    k3:=s1-s; k4:=k2-k1; k1:=s;  k2:=s1;
```

```
                        if k3<k4 then s:=s-0.05
                        else s:=s+0.05;
                    end
                else
                    begin
                        k3:=s-s1; k4:=k5-k2; k5:=s; k2:=s1;
                            if k3<k4 then s:=s+0.05
                            else s:=s-0.05;
                    end;
            end;
writeln('K3  ',k3,'          K4  ',k4);}
end;
Until n1=1;
writeln(' S la  :  ',S,'       S1 la  :  ',S1);
Write('Danh Y de tiep tuc, nhan phim bat ky de thoat '); readln(ch);
End;
End.
```

2. Chương trình cho phương pháp thêm chuẩn sau định mức

```
Program them chuan sau dinh muc;
var
        ch,ch1,l1,l2,l3:Char;
        k1,k2,k3,k4,K5,c,d,v,v1,c0,c1,S,S1: real;
        m,n1,n2,j:integer;
        x,y,e:array[1..20] of real;
Procedure bptt;
Var
     a,y1,x1,b: real;
     i:byte;
Begin
     y1:=0;x1:=0;a:=0;b:=0;c:=0;d:=0;
  For i:=1 to m+1 do
      begin
           y1:= y1+y[i]; x1:=x1+x[i];
           a:=a+x[i]*y[i];b:=b+sqr(x[i]);
      end;
          c:=((m+1)*a-x1*y1)/((m+1)*b-sqr(x1));
          d:=(b*y1-x1*a)/((m+1)*b-sqr(x1));
End;
{--------------------------CHUONG TRINH CHINH----------------------------}
Begin
ch:='Y';
While Upcase(ch)='Y' do
Begin
    ch1:='Y';
    While Upcase(ch1)='Y' do
      begin
        l1:='Y';
        While Upcase(l1)='Y' do
          begin
write('Cho the tich ban dau cua dung dich theo ml     : ');readln(v);
write('Cho so lan them dung dich chuan                : ');readln(m);
write('Cho nong do cua dung dich chuan theo mg/l      : '); readln(c0);
writeln('Cation co S duong, Anion co S am  ');
write('Cho he so goc cua duong chuan S                : '); readln(S);
write('Cho the cua dung dich khi chua them            : '); readln(e[1]);
              x[1]:=0;
Write('Ban co muon sua lai cac gia tri khong ? (Y/N) :  '); readln(l1);
```

```
          end;
        l2:='Y';
        While Upcase(l2)='Y' do
          begin
            For j:=1 to m do
               begin
            write('Cho  the tich  lan  them   thu  ',j,' (theo ml)    :  ');
readln(x[j+1]);
               end;
            write('Ban co muon sua lai cac gia tri khong ? (Y/N)  :  ');
readln(l2);
          end;
       l3:='Y';
       While Upcase(l3)='Y' do
         begin
            For j:=1 to m do
               begin
write('Cho  the  do  sau  khi  them  lan  thu    ',j,'    :  ');
readln(e[j+1]);
               end;
            write('Ban co muon sua lai cac gia tri khong ? (Y/N)  :  ');
readln(l3);
         end;
     Write('Ban co muon sua tat ca cac so lieu khong (Y/N) ?: ');
readln(ch1);
      end;
     k1:=0; k2:=30;K5:=60;
Repeat
begin
 n1:=0;
     For j:=1 to m+1 do
         begin
              y[j]:=(v+x[j])*Exp(2.302585093*e[j]/S);
         end;
     bptt;
     c1:=(d*c0)/(c*v); {writeln('C1 la :',c1);}
     If C1<=0 then C1:=y[1]*c0/(c*v);
     S1:=2.302585093*(e[1]-
e[3])/ln(((v+x[3])*(c1*v+x[1]*c0))/((v+x[1])*(c1*v+c0*x[3])));

         If ABS(S1-S)<0.1 then
           begin
             writeln('Nong do can tim la : ', c1,' mg/L: ');n1:=1;
           end
         Else
             begin
                  If s1>s then
                     begin
                        k3:=s1-s; k4:=k2-k1; k1:=s;  k2:=s1;
                            if k3<k4 then s:=s-0.1
                            else s:=s+0.1;
                     end
                  else
                     begin
                        k3:=s-s1; k4:=k5-k2; k5:=s; k2:=s1;
                             if k3<k4 then s:=s+0.1
                             else s:=s-0.1;
```

```
                    end;
                end;
    end;
    Until n1=1;
    Writeln('  S la     : ',S,'         S1 la    : ',S1);
    Writeln('-------------------------------------------------------------');
    Write('Danh Y de tiep tuc, nhan phim bat ky de thoat ' ; readln(ch);
    End;
    End.
```

ĐIỆN CỰC THAN MỀM VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE XUNG VI PHÂN QUÉT THẾ NHANH.

Trần Chương Huyến. Phạm Thị Ngọc Mai. Nguyễn Thị Kim Thường
Bộ môn Hoá học Phân tích - Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

THE PASTE CARBON ELECTRODE AND ITS USE IN THE FAST SCANNING DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMETRY

Tran Chuong Huyen. Pham Thi Ngoc Mai and Nguyen Thi Kim Thuong
Department for Analytical Chemistry - Hanoi National University

Abstract: *The Fast Scanning differential pulse Voltametry with mercury film on solid glassy carbon electrode make the electrode be damaged quickly by the acting of differential pulse. The carbon paste electrode prepared from carbon powder with suitable wax-solvent can resist these influences, giving the low background, higher sensitivity and stability after long time using. It shows specially the advantages in Fast scanning differential pulse polarography.*

Đặt vấn đề:

Phương pháp Von-Ampe hoà tan xung vi phân quét thế nhanh (Fast Scanning DPP) cho độ nhạy và độ chọn lọc cao nhưng lại phá huỷ cấu trúc của than thủy tinh khi sử dụng lâu [1]. Về phương diện bền với xung vi phân, điện cực than mềm tỏ ra có nhiều ưu điểm hơn: cấu trúc của nó không bị thay đổi dưới tác dụng của xung vi phân và đồng thời còn cho đường nền rất nhỏ. Mặt khác, khi chế tạo điện cực than mềm, ta có thể dễ dàng đưa thêm chất phụ gia biến tính có tác dụng tạo phức, hấp phụ... làm tăng hiệu lực làm giàu một cách chọn lọc [2,3,4]. Theo hướng đó, chúng tôi đã chế tạo thành công điện cực than mềm quay và ứng dụng vào phân tích các kim loại Pb và Au với hàm lượng cỡ ppb.

1. Hoá chất, dụng cụ:

Máy đo: các phép đo được thực hiện trên máy cực phổ đa chức năng Brucker E100, chu kì xung có thể thay đổi từ 100ms ÷ 5000ms, bề rộng xung 50ms, biên độ xung từ 10÷100 mV, tốc độ quét thế từ 2mV/s ÷ 100mV/s.

Hoá chất: Các hoá chất được dùng đều thuộc loại tinh khiết phân tích (p.a), nước cất sử dụng là nước cất hai lần. Các dung dịch chuẩn Au 10^{-3} M và Pb 10^{-2} M được pha từ kim loại tinh khiết 99,99%. Các dung dịch có nồng độ nhỏ hơn được pha loãng hàng ngày.

2. Chuẩn bị điện cực

Điện cực than mềm được chế tạo từ bột than quang phổ T0 và chất kết dính metylsilan 1% trong CCl_4. Tỷ lệ metylsilan : bột than theo khối lượng có thể nằm trong khoảng từ 1÷3%. Hỗn hợp được trộn đều bằng cách nghiền trong cối mã não, tự bay hơi làm khô và sấy kết thúc ở 100÷105° C. Sau đó bột được ép vào thân điện cực quay bằng teflon có đường kính lỗ bên trong 4,0mm, đường kính ngoài 8,0mm, được quay với tốc độ thích hợp (600÷1200 vòng/ phút). Điện cực được xử lý bằng cách đánh bóng mềm khi quay điện cực.

3.Khảo sát một số tính chất của điện cực:

3.1. Khảo sát khoảng thế làm việc:

Xác định khoảng thế làm việc của điện cực bằng cách ghi đường dòng thế của một số nền khác nhau với pH khác nhau. Thế phân huỷ nền được xác định là thế tại đó dòng vượt quá 5[PNT1]μA (theo[5]), tính theo điện cực Ag/AgCl. Kết quả được cho trong bảng 1.

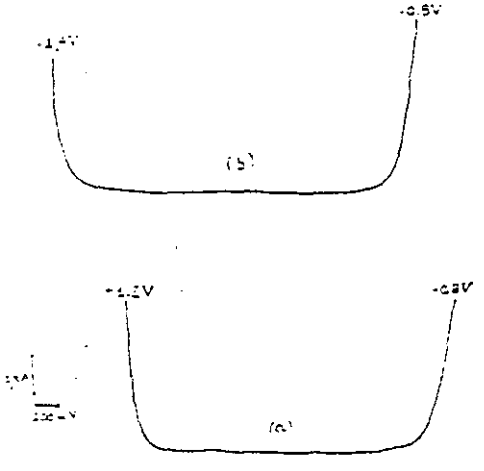
Bảng 1 Các giá trị thế phân huỷ trên điện cực than mềm trong các nền khác nhau:

Môi trường	HCl 1M	H_2SO_4 1M	NaOH 1M	KCl 1M	đệm photphat (pH = 2,5)	đệm axetat (pH =4,7)
Giới hạn anot (V)	+1.2	+1.4	+0.8	+1.2	+1.3	+1.4
Giới hạn catot (V)	-0.8	-0.8	-1.3	-1.2	-1.0	-1.1

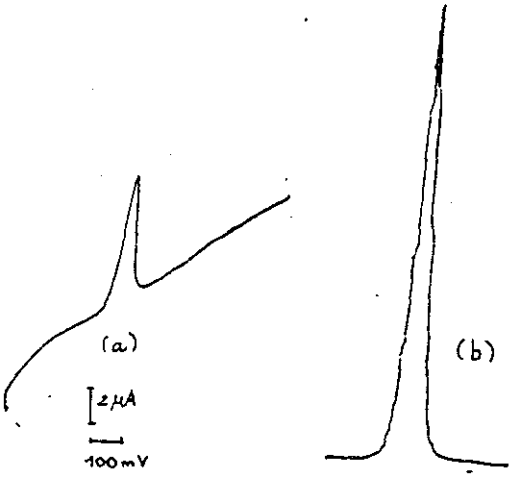
Dựa vào các kết quả đã trình bày ở bảng 1, có thể thấy điện cực than mềm có khả năng làm việc trong khoảng thế rộng, cả trong vùng anot lẫn catot. Đường nền ghi phẳng, nhiễu nhỏ, đặc biệt phù hợp trong môi trường axit (hình 1).

3.2 Khảo sát tốc độ quét thế

Với phương pháp ghi DC thông thường, tốc độ quét thường để ở 2-5mV/s do ở tốc độ quét thế lớn hơn, đường nền thu được sẽ rất dốc (xem hình 2). Tuy nhiên, với



Hình 1.Đường nền trong các dung dịch:
a. HCl 1M; b.H_2SO_4 1M

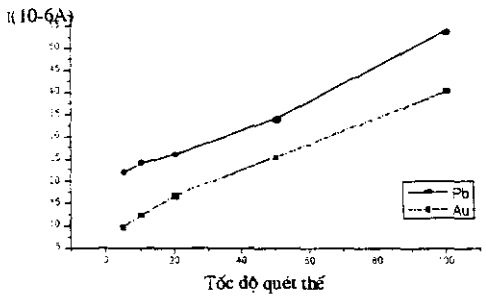


Hình 2. Pic hoà tan khi nồng độ Pb^{2+} 1.10^{-7}M. Điều kiện đo: E_{dp} = - 0,8 V; t_{dp} = 60s; [HCl] = 0,08M, [Hg^{2+}] = 10^{-5}M, tốc độ quét 50 mV/s. a- DC; b- DPP

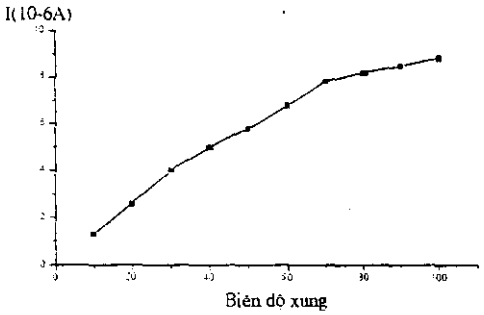
phương pháp xung vi phân và điện cực rắn có bề mặt không đổi theo thời gian, ta có thể tăng tốc độ quét thế lên tới 100mV/s mà không hề làm tăng độ dốc của đường nền. Kết quả là có thể giảm thời gian phân tích nhiều lần, đồng thời tăng độ nhạy của phép phân tích. Hình 3 là đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của tốc độ quét thế lên tín hiệu dòng hoà tan thu được của 2 dung dịch Pb^{2+} 2.10^{-7}M và Au^{3+} 4.10^{-7}M.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của biên độ xung.

Khi đưa thêm một xung vào điện áp phân cực cuối mỗi chu kỳ đo, và chọn thời gian ghi thích hợp thì tín hiệu thu được là hiệu số giữa dòng Faraday và dòng tụ điện khi đó sẽ tăng lên. Chúng tôi cũng đã khảo sát ảnh hưởng của biên độ xung tới cường độ dòng của dung dịch Pb 2.10^{-7}M. Kết quả thu được biểu diễn trong hình 4.
Theo hình này, ta có thể thấy, giống như trong trường hợp của tốc độ quét thế, khi tăng biên độ xung, cường độ dòng cũng tăng.Tuy nhiên, ta không nên tăng quá 100mV vì khi đó pic tín hiệu cũng sẽ doãng rất rộng, kém ổn định và làm giảm độ chọn lọc.



Hình 3.Sự phụ thuộc cường độ dòng vào tốc độ quét thế (mv/s).
(•) dung dịch Pb^{2+} 1.10^{-7}M
(♦) dung dịch Au^{3+} 4.10^{-7} M



Hình 4. Sự phụ thuộc cường độ dòng vào biên độ xung (mV).
Điều kiện đo: E_{dp}= -0,8 V; t_{dp}= 60s;
[HCl] = 0,08M; $[Hg^{2+}]$ = 1.10^{-5} M

3.4. Độ lặp lại.

Độ lặp lại phản ánh độ chính xác của phép đo và là một trong các đại lượng đánh giá chất lượng điện cực. Độ lặp lại của điện cực được kiểm tra bằng cách ghi tín hiệu hoà tan lặp lại 10 lần của dung dịch Pb^{2+} 10^{-7}M rồi đánh giá thông qua độ lệch chuẩn và độ lệch chuẩn tương đối. Chúng tôi cũng đã kiểm tra độ lặp lại của điện cực sau một và hai tháng sử dụng liên tục. Kết quả được cho trong bảng 4:

Bảng 4 : Kết qủa đo lặp lại của dung dịch Pb^{2+} 10^{-7}M (Điều kiện đo: E_{dp} = -0.8V, t_{dp}=1 phút, độ nhạy 50μA, [HCl] = 0.08M, $[Hg^{2+}]$ = 10^{-5}M). Đo hai đợt cách nhau 2 tháng.

T.1	Lần đo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	I (μA)	16.4	16.2	16.4	16.4	16.4	16.3	16.4	16.6	16.5	16.6
T.2	I(μA)	16.5	16.7	16.6	16.6	16.6	16.7	16.4	16.5	16.2	16.4

Trong tháng thứ nhất đo, độ lệch chuẩn của 10 lần đo là 0.67% và độ lệch chuẩn tương đối là 1.08%, trong tháng thứ hai độ lệch chuẩn của 10 lần đo là 0.81 % và độ lệch chuẩn tương đối là 1.12%. Sự sai lệch giữa kết quả đo lặp lại của tháng trước và tháng sau đánh gía theo chuẩn Fisơ là đáng tin cậy. Như vậy, điện cực than mềm đã chứng tỏ có độ lặp lại và độ bền với xung vi phân cao.

4. Áp dụng.

Dựa trên các kết quả khảo sát, chúng tôi đã dùng điện cực than mềm vào phân tích Pb và Au trong các mẫu thực tế. Khoảng tuyến tính xác định Au là từ 10^{-8}M đến 10^{-6}M, còn khoảng tuyến tính xác định Pb là từ 5.10^{-9}M đến 10^{-6} M. Giới hạn phát hiện của hai kim loại Au và Pb này lần lượt là 5.10^{-9}M và 10^{-10}M. Đối tượng xác định hàm lượng Au là các mẫu địa chất còn đối tượng xác định Pb là mẫu nhiên liệu xăng. Bảng 5 là một số kết quả phân tích quặng chứa vàng, được so sánh với kết quả của các phòng thí nghiệm khác đo bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử.

Bảng 5 Một số kết quả phân tích quặng chứa vàng

Tên mẫu	Hàm lượng Au (ppm) (xác định theo ASV)	Hàm lượng Au(ppm) (xác định theo AAS)	Sai số tương đối (%)
L6	9.38	10.00	6.23
106A	5.04	5.21	3.3
VLM2	1.87	2.00	6.5

Kết quả phân tích Pb trong nhiên liệu xăng được cho trong bảng 6. Pb trong xăng ở dạng tetrankyl chì được vô cơ hoá và chuyển vào dung dịch nước bằng 3 cách: chiết đun hồi lưu với HCl 6M và chiết đun hồi lưu với HCl 6M có thêm Iot cho kết quả tương tự như cách chiết với monoclorua iot.

Bảng 6: Kết quả phân tích Pb trong mẫu xăng

Mẫu	Hàm lượng Pb (g/l)	
	Chiết với HCl	Chiết với HCl (thêm Iot)
A1	0.111	0.119
A2	0.102	0.115

5. Kết luận:

Điện cực than mềm tỏ ra bền và rất phù hợp với xung vi phân quét thế nhanh (100mV/s). Khoảng thế làm việc rộng, có thể hoạt động cả trong vùng anot lẫn catot. Tín hiệu đo lặp lại sau thời gian dài sử dụng. Độ dốc đường nền nhỏ, giúp cho phép đo có độ nhạy và độ chọn lọc cao. Kết quả áp dụng đo với mẫu thực tế cho thấy điện cực có thể sử dụng rất tốt trong việc định lượng các nguyên tố ở hàm lượng ppb với độ chính xác và lặp lại cao.

Tài liệu tham khảo:

1. Stulik K, Pacakova..V, J.Chromatography. 213, 41-46 (1981)
2. Stulik K, Eletrochemical measurements in Flowing Liquids, Ellis Horwood (1987)
3. Klements S, Hailemichael A. Analyst. 122. 985. (1997)
4. Moane S, Malcolm R Smyth, Analyst. 121. 779 (1996)
5. Stulik K, Electrochemical stripping analysis, Ellis Horwood. Chichester. (1976).

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG CỰC MÀNG THUỶ NGÂN EX SITU ĐỂ XÁC ĐỊNH VẾT MỘT SỐ KIM LOẠI THEO PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN HẤP PHỤ

NGUYỄN VĂN HỢP, NGUYỄN THỊ HUỆ, NGUYỄN HẢI PHONG*
TỪ VỌNG NGHI, HOÀNG THỌ TÍN **, LÊ QUỐC HÙNG***
** Khoa Hoá, trường Đại học Khoa học - Đại học Huế*
*** Khoa Hoá, Trường ĐHKHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội*
**** Viện Hoá, TT KHTN & CNQG*

Summary

Using mercury film electrode prepared ex situ for adsorptive stripping voltammetric determination of some trace metals Adsorptive stripping voltammetric characteristics of Ni^{II}, Co^{II}, Pd^{II} and Cr^{VI} on mercury film electrode prepared ex situ (MFE) were studied. Influence of interferent metals on stripping currents, repeatability and reproducibility, linear range, sensitivity and detection limit were also assessed. Obtained results shown that MFE can be used for sucessful determination of the trace metals by adsorptive stripping voltammetry.

I. Mở đầu

Phương pháp von-ampe hoà tan hấp phụ (AdSV) đang được xem là phương pháp phân tích điện hoá hiện đại có triển vọng nhất hiện nay trong lĩnh vực phân tích vết, vì nó cho phép xác định trên 60 kim loại và hàng trăm hợp chất hữu cơ... với độ nhạy và độ chọn lọc cao, giới hạn phát hiện thấp (điển hình là $10^{-7} \div 10^{-9}$ M) [1,2]. Song, ở nước ta, những nghiên cứu về phát triển phương pháp AdSV vẫn chưa được quan tâm đúng mức, mới chỉ có một số nghiên cứu xác định Pt, Triclorobiphenyl... [3]. Có lẽ, một trong những trở ngại lớn nhất là do đa số các phòng thí nghiệm (PTN) trong nước chưa có cực giọt thuỷ ngân treo (HMDE) hoặc cực giọt thuỷ ngân tĩnh (SMDE). Để khắc phục khó khăn đó, có thể nghiên cứu sử dụng cực màng thuỷ ngân trên cực rắn đĩa tròn (MFE) kiểu ex situ. Theo hướng này, đã có những công bố nghiên cứu xác định vết Niken và Coban trong nước tự nhiên và trong đất theo phương pháp AdSV [4,5]. Hiện nay chúng ta đã tự chế tạo được các thiết bị phân tích cực phổ từ các linh kiện điện tử nhập ngoại và đã ghép nối với máy tính để tự động hoá quy trình đo, nhưng đi kèm với các thiết bị đó chủ yếu là cực rắn đĩa tròn than thuỷ tinh hoặc graphit. Như vậy, theo chúng tôi, nếu thành công trong việc sử dụng cực MFE ex situ sẽ góp phần tạo ra tính khả thi cao cho việc phát triển phương pháp AdSV trong hoàn cảnh nước ta hiện nay.

Trong bài báo này, chúng tôi thông báo một số kết quả thu được trong những nghiên cứu sử dụng cực MFE ex situ để xác định Ni^{II}, Co^{II}, Pd^{II} và Cr^{VI} theo phương pháp von-ampe hoà tan hấp phụ xung vi phân (DP-AdSV). Đối với Ni^{II}, Co^{II}, thuốc thử tạo phức và thành phần nền được chọn tương ứng là dimetylglyoxim (DMG) và đệm amoni ($NH_3 + NH_4Cl$, pH = 9,0); đối với Pd^{II}, chấp nhận chọn thuốc thử tạo phức và thành phần nền như đã thông báo ở [6] là DMG và đệm axetat ($CH_3COOH + CH_3COONa$, pH = 5,2); còn đối với Cr^{VI}, chấp nhận như ở [7] là DTPA (axit dietylen triamin penta axetic) và đệm axetat, pH = 5,2.

2. Thực nghiệm

2.1. Thiết bị và dụng cụ

– Hệ thiết bị phân tích cực phổ 693VA Processor đi kèm với hệ 694VA Stand (Metrohm, Thuỵ Sĩ). Hệ 694VA Stand chứa bình điện phân, các cực, ống dẫn khí và thoát khí. Cực làm việc là cực rắn đĩa quay than thuỷ tinh có d = 2,0 ± 0,1mm (hoặc

dùng loại tự chế tạo có d = 2,8 ± 0,1mm); cực so sánh Ag/AgCl/Cl^- (KCl bão hoà) và cực phụ trợ Pt.

– Máy điều chế Nitơ siêu sạch (99,999%), Whatman, Mỹ...

– Các dụng cụ thuỷ tinh đều được rửa sạch trước khi dùng bằng cách: ngâm 3 ngày trong HNO_3 2M, rồi 3 ngày trong HCl, sau đó rửa bằng nước sạch. Giữa các phép đo, bình điện phân được tráng rửa cẩn thận bằng HNO_3 2M, rồi bằng nước sạch. Khi không dùng, cho HNO_3 2M vào đầy bình và ngâm qua đêm.

2.2. Hoá chất

– Các hoá chất sử dụng đều là loại tinh khiết phân tích của hãng Merck (Đức) hoặc Prolabo (Pháp). Nước sạch sử dụng để pha chế các thuốc thử và tráng, rửa các dụng cụ là nước cất 2 lần (nước cất thu được từ thiết bị cất nước 2 lần Fistreem Cyclon, Anh).

– Các dung dịch (dd) làm việc Hg^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Pd^{II}, Cr^{VI}... được pha hàng ngày từ các dd chuẩn "gốc". DD đệm amoni được pha từ HCl và NH_3 cất đẳng phí với các tỷ lệ thích hợp, dd đệm axetat được pha từ CH_3COOH và CH_3COONa. DMG được pha trong etanol 95%, DTPA được pha trong nước có kiềm hoá nhẹ bằng NaOH...

2.3. Tiến trình thí nghiệm theo phương pháp DP-AdSV

(1). *Chuẩn bị cực làm việc - cực MFE ex situ*

Cực MFE ex situ (gọi tắt là cực MFE) được tạo ra bằng cách điện phân dd $HgCl_2$ 1mM ở thế -1000 mV trong 2 phút với cực làm việc là cực rắn đĩa than thuỷ tinh, quay với tốc độ không đổi 1000 vòng/phút. Sau đó, tia rửa cực cẩn thận bằng nước sạch và như vậy cực MFE đã sẵn sàng để dùng. Sau một loạt phép đo (tối đa là 10), khi cần chuẩn bị cực mới, cho cực quay và dùng giấy lọc mềm để chùi sạch và bóng bề mặt cực, tia rửa bằng nước sạch và lặp lại quá trình điện phân như trên.

(2). *Ghi đường von-ampe hoà tan*

Nhúng cực MFE vào bình điện phân chứa cực so sánh, cực phụ trợ Pt và dd nghiên cứu gồm ion kim loại, thành phần nền và phối tử tạo phức. Sục khí nitơ để đuổi oxy hoà tan (O_2) trong 10 phút, rồi tiến hành hấp phụ điện hoá phức của ion kim loại với phối tử đã chọn lên bề mặt cực MFE (cực quay với tốc độ không đổi) ở thế hấp phụ (E_{ad}) xác định và trong thời gian hấp phụ (t_{ad}) xác định. Kết thúc giai đoạn này, nghỉ 30s. Tiếp theo, quét thế catot từ thế E_{ad} đến -1200mV (hoặc -1300 mV) và đồng thời ghi đường von-ampe hoà tan theo kỹ thuật von-ampe xung vi phân với các thông số kỹ thuật thích hợp. Cuối cùng, xác định Ep và Ip từ đường von-ampe hoà tan thu được.

Toàn bộ quá trình ghi đường von-ampe hoà tan và xác định Ep, Ip đều được thực hiện tự động theo một chương trình được đưa vào từ bàn phím.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính von-ampe hoà tan hấp phụ của Ni^{II}, Co^{II}, Pd^{II} và Cr^{VI} trên cực thuỷ ngân

(1). Ni^{II} và Co^{II}

Tiến hành tập trung chất từ trong dung dịch nghiên cứu lên bề mặt cực MFE (cực quay với tốc độ không đổi) ở một thế xác định (E_{ad}) trong khoảng thời gian xác định (t_{ad}), sau đó quét thế vòng trong khoảng thế -200 ÷ -1300 mV và đồng thời ghi dòng. Các đường von-ampe vòng thu được cho thấy (xem hình 1 và 2):

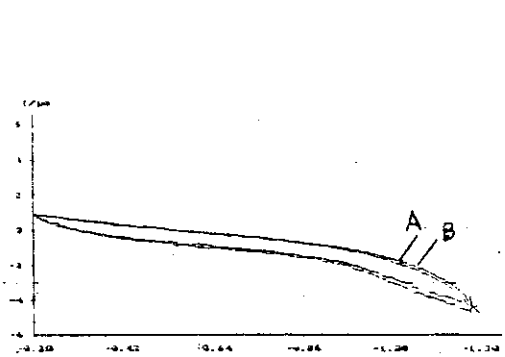
a. Khi dd nghiên cứu không chứa Ni^{II} và Co^{II}, trên đường von-ampe vòng không xuất hiện đỉnh catot hoặc anot nào (đường A ở hình 1). Điều này chứng tỏ rằng trong vùng thế khảo sát, nền đệm amoni và DMG không gây ra phản ứng điện hoá nào và do vậy, sự có mặt của chúng không ảnh hưởng gì đến các tín hiệu của Ni^{II} và Co^{II}.

b. Khi dd nghiên cứu chứa đồng thời cả Ni^{II} và Co^{II}, nhưng nếu không có giai đoạn tập trung chất lên cực, thì trên đường von-ampe vòng cũng không xuất hiện đỉnh nào (đường B ở hình 1). Tất nhiên, khi quét thế catot trong khoảng -200 ÷ -1300 mV, phải xảy ra quá trình khử phức Ni^{II}-DMG và Co^{II}-DMG trong lớp dung dịch sát bề mặt cực (quá trình này bị kiểm soát bởi sự khuyếch tán). Nhưng do nồng độ Ni^{II} và Co^{II} (hay nồng độ phức của chúng với DMG) trong dung dịch đủ nhỏ, nên quá trình khử đó không làm xuất hiện đỉnh trên đường von-ampe vòng [8].

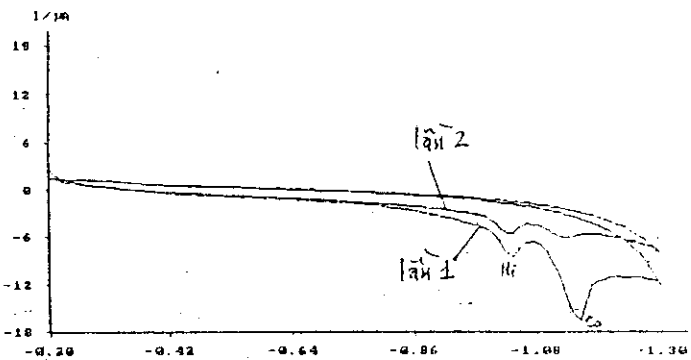
c. Khi có giai đoạn tập trung chất lên cực, xuất hiện 2 đỉnh catot rõ rệt (xem hình 2). Điều này cho phép khẳng định rằng trong giai đoạn tập trung chất, phức của Ni^{II} và Co^{II} với DMG đã được tích luỹ (hay được làm giàu) trên bề mặt cực MFE. Sự tích luỹ đó chỉ có thể là sự hấp phụ điện hoá phức của Ni^{II} và Co^{II} với DMG từ trong lòng dd lên bề mặt cực. Mặt khác, 2 đỉnh catot xuất hiện trên đường von-ampe vòng rõ ràng phải ứng với quá trình khử Ni^{II} và Co^{II} trong phức của chúng với DMG đã hấp phụ trên cực:

$$Me^{II}\text{-DMG (hp)} + 2e \xrightarrow[(Me = Ni, Co)]{\text{Khoảng -900 ÷ -1000 mV}} Me/\,MFE + 2DMG\,(dd) \quad (1)$$

Thế đỉnh của Ni^{II} và Co^{II} tương ứng là Ep(Ni) ≈-1000 mV và Ep(Co) ≈-1100 mV. Sự không xuất hiện đỉnh anot nào trên các đường von-ampe vòng cũng cho phép kết luận rằng các hệ Ni^{II}-DMG/Ni và Co^{II}-DMG/Co trên cực MFE là bất thuận nghịch. Những nhận xét này cũng tương tự các kết luận của Pihlar [9] khi nghiên cứu trên cực HMDE.



Hình 1. Đường von-ampe vòng khi:
A.dd không chứa Ni^{II},Co^{II}; có giai đoạn TTCLC *
B.dd chứa Ni^{II},Co^{II}; không có giai đoạn TTCLC *



Hình 2. Đường von-ampe vòng khi dd chứa đồng thời Ni^{II}, Co^{II} và có giai đoạn TTCLC *
(* TTCLC: tập trung chất lên cực)

Điều kiện thí nghiệm (chung cho cả hình 1 và 2): $[Ni^{II}]$ = 3,3 µM và $[Co^{II}]$ = 1,6 µM; tổng nồng độ đệm amoni C_{buf} = 0,100 M; pH = 9,0; [DMG] = 1mM; tốc độ quay cực ω = 1600 vòng/phút (cực có d = 2,0 mm); thế tích luỹ (hay thế hấp phụ làm giàu) E_{ad} = -700 mV; thời gian hấp phụ làm giàu t_{ad} = 60 s; quét thế vòng trong khoảng -200 mV ÷ -1300 mV; tốc độ quét thế v = 100 mV/s; thể tích dung dịch nghiên cứu V = 10 ml.

Như vậy, các kết quả thu được từ việc khảo sát đường von-ampe vòng cho phép khẳng định rằng có thể xác định Ni^{II} và Co^{II} theo phương pháp von-ampe hoà tan hấp phụ (AdSV) với cực làm việc MFE, phối tử tạo phức DMG và nền đệm amoni. Mặt khác, trong phương pháp AdSV, các điều kiện về thành phần nền, pH, phối tử tạo phức... nếu thích hợp với cực HMDE, thì về cơ bản cũng thích hợp cho cực MFE (nếu có khác, chỉ khác nhau về đặc tính von-ampe hoà tan hấp phụ của ion kim loại trên cực). Điều này rất thuận lợi cho những nghiên cứu phát triển phương pháp AdSV dùng cực MFE, vì có thể sử dụng các điều kiện đã thông báo trong các tài liệu tổng quan về các công trình nghiên cứu áp dụng phương pháp AdSV dùng cực HMDE.

(2). Pd^{II} và Cr^{VI}

Với định hướng trên, ở đây chúng tôi không khảo sát đường von-ampe vòng đối với Pd^{II} và Cr^{VI}, mà chấp nhận giả thiết về các phản ứng xảy ra trong quá trình hấp phụ làm giàu và hoà tan như thông báo của một số tác giả khi nghiên cứu trên cực HMDE và cho rằng nếu dùng cực MFE, các phản ứng xảy ra cũng tương tự:

- Đối với Pd^{II} [6]:

  - Trong quá trình hấp phụ (hp) làm giàu:

$$Pd^{II}\text{-DMG (dd)} \xrightleftharpoons{E_{sd} = -200 \div -500mV} Pd^{II}\text{-DMG (hp)} \quad (2)$$

  - Trong quá trình hoà tan:

$$Pd^{II}\text{-DMG (hp)} + 2e \xrightarrow{\text{Khoảng -600 mV}} Pd/\text{MFE} + 2DMG\text{ (dd)} \quad (3)$$

- Đối với Cr^{VI} [7]:

  Trong quá trình hấp phụ làm giàu: Cr^{VI} (ở dạng ion CrO_4^{2-} và $Cr_2O_7^{2-}$) trong dd khuyếch tán đến cực và bị khử thành Cr^{III} ở thế khoảng -500 ÷ 900 mV; ion Cr^{III} tạo thành tạo phức với DTPA trong lớp dd sát bề mặt cực (dd - cực) và phức tạo thành bị hấp phụ lên bề mặt cực:

$$Cr^{VI}\text{ (dd)} + 3e \longrightarrow Cr^{III}\text{ (dd-cực)} \quad (4)$$

$$Cr^{III}\text{ (dd-cực)} + DTPA\text{ (dd-cực)} \rightleftharpoons Cr^{III}\text{-DTPA (hp)} \quad (5)$$

  - Trong quá trình hoà tan:

$$Cr^{III}\text{-DTPA (hp)} + e \xrightarrow{\text{Khoảng - 1100 mV}} Cr^{II}\text{-DTPA (hp)/MFE} \quad (6)$$

Quá trình khử Pd^{II} và Cr^{III} trong quá trình quét thế catot đã làm xuất hiện dòng đỉnh hoà tan và dòng này là cơ sở để định lượng Pd^{II} và Cr^{VI} theo phương pháp AdSV.

3.2. Các ion kim loại cản trở

(1). *Đối với Ni^{II} và Co^{II}*: Cản trở mạnh nhất là Zn^{II} (vì trong nền đệm amoni, Zn^{II} có thế đỉnh gần thế đỉnh của Co^{II}: Ep(Zn) ≈ -1200 mV), nhưng khi tỷ lệ mol $[Zn^{II}]/[Co^{II}]$ ≤ 200, thì không ảnh hưởng; các ion thường gặp như Cu^{II}, Pb^{II}, Cd^{II}, Mn^{II}, Ca^{II}, Mg^{II}, Hg^{II}, Fe^{II}, Fe^{III}, Al^{III} cũng không cản trở khi tỷ lệ mol của chúng (Me) so với Co^{II} và Ni^{II} là $[Me]/[Co^{II}] \leq 1000$ và $[Me]/[Ni^{II}] \leq 500$; Ti^{IV} không cản trở khi tỷ lệ mol $[Ti^{IV}]/[Co^{II}] \leq 200$ và $[Ti^{IV}]/[Ni^{II}] \leq 100$ [5,6].

(2). *Đối với Pd^{II}*: Trong nền đệm axetat (pH = 5,2) Cd^{II} cản trở mạnh nhất, vì nó có thế đỉnh gần thế đỉnh của Pd^{II}: Ep(Cd) = -700 mV, Ep(Pd) =-700 ÷ -750 mV. Song, ảnh hưởng cản trở của Cd^{II} có thể loại trừ dễ dàng bằng cách thêm Na_2H_2Y vào dung dịch phân tích sao cho tỷ lệ mol $[Na_2H_2Y]/[Cd^{II}] \approx 100$. Lúc này, quá trình khử Cd^{II} xảy ra ở thế âm hơn -1300 mV.

(3). *Đối với Cr^{VI}*: Cản trở mạnh nhất là Ni^{II}, Co^{II} và Zn^{II}, vì chúng có thế đỉnh gần với thế đỉnh của Cr^{VI} (Ep(Cr) =-1150 ÷-1200mV). Ni^{II}, Co^{II} và Zn^{II} không cản trở khi tỷ lệ mol giữa chúng và Cr^{VI} tương ứng khoảng 10, 1 và 20.

3.3. Độ lặp lại và độ hồi phục

(1). Độ lặp lại: Qua nghiên cứu đặc tính von-ampe hoà tan hấp phụ Ni^{II}, Co^{II}, Pd^{II} và Cr^{VI}, có thể thấy rằng sau mỗi phép đo, cực MFE lại bị nhiễm bẩn do có kết tủa nằm lại trên bề mặt cực (xem các phản ứng (1), (3) và (6)) và như vậy, có thể ảnh hưởng đến độ lặp lại của phép đo.

Thực hiện một loạt phép đo lặp lại trên cùng một cực MFE cho thấy:

- Dòng đỉnh hoà tan (Ip) đạt được độ lặp lại tốt, trừ kết quả phép đo đầu tiên (xem hình 3): + Đối với Ni^{II} và Co^{II}: độ lệch chuẩn tương đối (RSD) < 5% với n ≤ 10

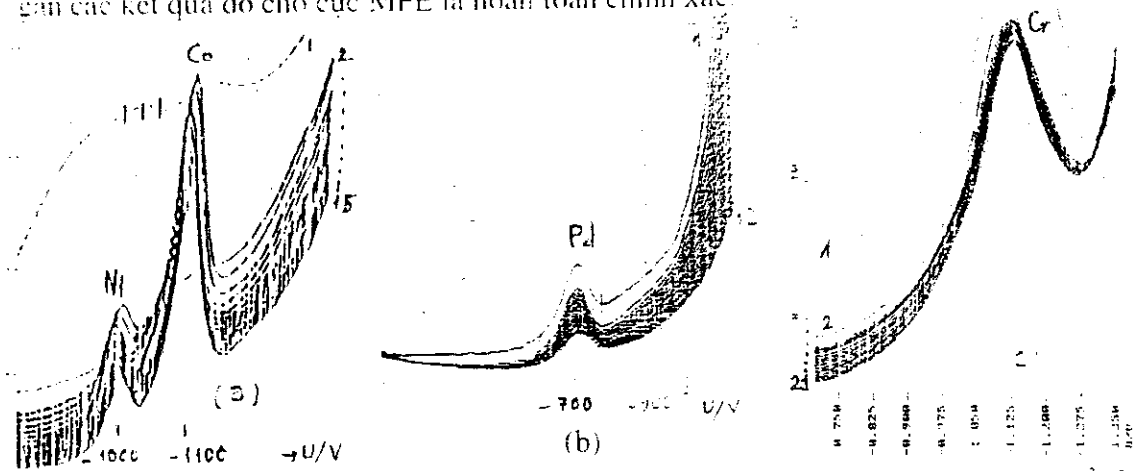
+ Đối với Pd^{II} : RSD < 10 ÷ 12% với n ≤ 8

+ Đối với Cr^{VI} : RSD < 5% với n ≤ 20

Độ lặp lại tốt cũng chứng tỏ rằng kim loại (Ni, Co, Pd) và phức của kim loại (Cr^{III}-DTPA) tạo thành trên bề mặt cực MFE không làm giảm hoạt tính hấp phụ của cực (hay của màng thuỷ ngân).

- Trong tất cả các trường hợp (đối với Ni^{II}, Co^{II}, Pd^{II} và Cr^{VI}), nên bỏ kết quả của phép đo đầu tiên, vì nó thường không ổn định. Sở dĩ vậy là do màng thuỷ ngân ban đầu chưa ổn định, nên trong giai đoạn hoà tan, khi áp các xung thế lên màng thuỷ ngân, sẽ gây ra sự dịch chuyển các hạt thuỷ ngân nhỏ li ti đến những nơi thuận lợi hơn về mặt năng lượng trên bề mặt cực rắn và/hoặc sự kết hợp các hạt thuỷ ngân nhỏ thành các hạt lớn hơn... và do vậy, gây ra tính không ổn định của phép đo đầu tiên. Điều này cũng trùng với những kết luận của H. Ping Wu [10] khi nghiên cứu độ bền của màng thuỷ ngân được tạo ra theo kiểu in situ và ex situ trên cực đĩa rắn than thuỷ tinh trong phương pháp von-ampe hoà tan anot (ASV) quét thế nhanh.

Song, nếu các hạt thuỷ ngân nhỏ kết hợp lại với nhau, thì có thể sẽ tạo ra các "khoảng trống" trên bề mặt cực rắn (tức là màng thuỷ ngân không liên tục) và nếu các "khoảng trống" đó cũng hấp phụ đáng kể phức của kim loại với phối tử hữu cơ, thì việc gán các kết quả đo được cho cực làm việc MFE là không chính xác. Nhưng kết quả của 5 phép đo lặp lại (n = 5) khi dung dịch nghiên cứu chứa phức Ni^{II}-DMG và Co^{II}-DMG và dùng cực rắn đĩa than thuỷ tinh (tức là cực không chứa màng thuỷ ngân hay "khoảng trống" chiếm toàn bề mặt cực) cho thấy: không xuất hiện đỉnh của Ni^{II}, mà chỉ xuất hiện đỉnh của Co^{II}, nhưng rất nhỏ so với trường hợp dùng cực MFE. Như vậy, sự hấp phụ của các "khoảng trống" là không đáng kể so với màng thuỷ ngân, nên việc gán các kết quả đo cho cực MFE là hoàn toàn chính xác.



|Ni^{II}| = |Co^{II}| = 30 nM:
|DMG|=1.0mM: C_{buf}=0,100M:
pH =9,0: E_{ad} =-700mV: t_{ad}=30s.

|Pd^{II}| = 470 nM:
|DMG|=1.0mM: C_{buf}=0,100M:
pH =5,2: E_{ad} =-200mV: t_{ad}=40s

|Cr^{VI}| =500nM: không đuổi O_2
|DTPA|=0.5mM: C_{buf}=0,200M
pH =5,2: E_{ad} =-700mV: t_{ad}=60s

Hình 3. Các đường von-ampe hoà tan DP-AdSV ghi lặp lại trên cùng một cực MFE. Điều kiện thí nghiệm (chung cho cả 3 trường hợp a, b và c): cực rắn đĩa có d = 3,0 mm; ω =1000 vòng/phút; biên độ xung (ΔE) = -50 mV; bề rộng xung (t_{pulse}) = 50 ms; thời gian mỗi bước thế (t_{step}) = 0,3 s; tốc độ quét thế v = 20mV/s; thời gian đo dòng (t_{meas}) = 20 ms.

(2). Độ hồi phục: Kết quả các phép đo trên các cực MFE khác nhau (hay trên các màng thuỷ ngân khác nhau) cho thấy: độ hồi phục kém, với RSD của dòng đỉnh hoà

tan điển hình khoảng 15 ÷ 45%. Độ hồi phục kém khi đi từ màng thuỷ ngân này đến màng thuỷ ngân khác, theo chúng tôi, không phải là do ảnh hưởng của các điều kiện hấp phụ (thành phần dung dịch, nhiệt độ, thế và thời gian hấp phụ làm giàu...), mà chủ yếu là do sự tái tạo màng thuỷ ngân không đạt được độ hồi phục cao, nghĩa là cho dù được tạo ra trên cùng một cực rắn dĩa và trong cùng điều kiện điện phân, nhưng vẫn không đạt được cấu trúc đồng nhất khi đi từ màng này đến màng khác. Có lẽ, độ hồi phục kém là một trong những nhược điểm lớn của cực MFE so với cực HMDE và SMDE. Tuy vậy, khi sử dụng cực MFE trong thực tế, vấn đề về độ hồi phục của nó là không đáng lo ngại, vì mỗi phép định lượng (theo phương pháp thêm chuẩn) chỉ thực hiện trên cùng một màng thuỷ ngân (hay cùng một cực MFE).

3.4. Khoảng tuyến tính, độ nhạy và giới hạn phát hiện

Trong điều kiện thí nghiệm xác định, khoảng tuyến tính (KTT), độ nhạy (ĐN) và giới hạn phát hiện (GHPH) đối với Ni^{II}, Co^{II}, Pd^{II} và Cr^{VI} được nêu ở bảng 1.

Bảng 1. KTT, ĐN và GHPH đối với Ni^{II} và Co^{II} (có mặt đồng thời), Pd^{II}, Cr^{VI} [a]

Yếu tố	Ni^{II}	Co^{II}	Pd^{II}	Cr^{VI}
E_{ad}, mV	-700	-700	-200	-700
t_{ad}, s	30	30	40	60
Khoảng tuyến tính, từ...nM đến... nM	7 ÷ 280	3 ÷ 120	200 ÷1100	150 ÷700
Độ nhạy, nA/nM	10 ± 2	27 ± 4	9 ± 3	6 ± 3
Giới hạn phát hiện, nM	1,7 ÷ 4,5	0,6 ÷ 2,5	60 ÷ 70	50 ÷ 80

[a]. Điều kiện thí nghiệm: cực rắn đĩa có d = 3,0 mm; các điều kiện khác như ở hình 3.

Với GHPH nêu ở bảng 1, phương pháp AdSV với cực MFE cho phép xác định trực tiếp (tức là không cần giai đoạn chiết, tách hoặc làm giàu trước khi xác định) lượng vết Ni^{II} và Co^{II} trong nước tự nhiên và trong đất, trầm tích... [4,5]. Đối với Pd^{II} và Cr^{VI}, do GHPH kém hơn, nên có thể chỉ cho phép xác định những nồng độ cỡ > 100 nM. Song, các điều kiện thí nghiệm nêu ở hình 3 có thể chưa phải là điều kiện thích hợp nhất đối với Pd^{II} và Cr^{VI}, nên nếu nghiên cứu một cách chi tiết hơn, thì có thể nâng cao độ nhạy và cải thiện được GHPH nêu ở bảng 1.

4. KẾT LUẬN

Có thể xác định thành công lượng vết một số kim loại theo phương pháp AdSV với việc sử dụng cực MFE ex situ. Việc phát triển loại cực này sẽ góp phần khắc phục được khó khăn cho nhiều phòng thí nghiệm trong nước do chưa có cực HMDE.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Ali Z., Abu Zuhri, W. Voelter. Fresenius J. Anal. Chem., 360, 1998, pp. 1 - 9.
[2]. M.G. Paneli, A. Voulgaropoulos. Electroanalysis, 5, 1993, pp. 355 - 373.
[3]. Nguyễn Thị Huệ - Luận án PTS, Hà Nội, 1996.
[4]. Nguyen Van Hop, Tu Vong Nghi, Hoang Tho Tin. Proceedings of International Workshop on Electrochemical Sensors for Water Quality, Hanoi, Vietnam, 1/1999, pp. 151 - 157.
[5]. Nguyễn Văn Hợp, Từ Vọng Nghi, Hoàng Thọ Tín. Tạp chí phân tích Hoá, Lý và Sinh học, T-5, 2/2000, tr. 1 - 6.
[6]. J. Wang and K. Varughese. Anal. Chim. Acta, 199, 1987, pp. 185 - 189.
[7]. K. Torrance and C. Gatford. Talanta, vol.34, No.11, 1987, pp. 939 - 944.
[8]. A.J.Bard, L.R.Faulkner -Electrochemical Methods. John Wiley,New York.1980, pp.406 -420.
[9]. B. Pihlar, P. valenta, H.W. Nurnberg. Fresenius J. Anal. Chem., 307, 1981, pp. 337 - 346.
[10]. H. P. Wu. Anal. Chem., 66, 1994, pp. 3151 - 3157.

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH CRÔM BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN HẤP PHỤ DÙNG CỰC MÀNG THUỶ NGÂN

DETERMINATION OF Cr(VI) BY DIFFERENTIAL PULSE ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY. USING MERCURY FILM ELECTRODE.

LÊ QUỐC HÙNG
Viện hóa học. Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia
NGUYỄN THỊ HUỆ. NGUYỄN VĂN HỢP. NGUYỄN HẢI PHONG. TRẦN VĂN NHẬN
Khoa Hóa. Đại học khoa học. Đại học Huế

Summary

Differential pulse adsorptive stripping voltammetry was used for determination of Cr(VI) trace. The metal ion was complexed with dietylenetriaminepenta-acetic acid and the complex was adsorbed at the surface of a glassy cachon rotating disk electrode, which was pre-plated with mercury. The stripping step was carried out by differential pulse voltammetry. The influence of experimental conditions and interferent metals on stripping current were assessed. The detection limit for Cr(VI) was 79 nM ≈ 4.1 ppb (90-s pre-concentration at -700 mV).

1. Mở đầu

Crôm (Cr) là nguyên tố vi lượng thiết yếu, nhưng khi thiếu hụt hoặc dư thừa, nó sẽ gây những tác động có hại đối với cơ thể người, động và thực vật [1]. Trong các đối tượng sinh hóa và môi trường, Cr thường có mặt lượng vết. Chính vì vậy, việc phát triển các phương pháp để phân tích chính xác lượng vết Cr trong các đối tượng đó là rất cần thiết. Các phương pháp phân tích quang phổ như quang phổ hấp thụ nguyên tử (GF-AAS) và phát xạ nguyên tử (ICP-AES) tuy có độ nhạy cao, nhưng cũng chỉ đạt được giới hạn phát hiện đối với Cr là 5-10 ppb [2]. Trong những năm gần đây, nhiều nhà phân tích đã áp dụng thành công phương pháp phân tích điện hoá hiện đại - phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ (AdSV) với cực giọt thuỷ ngân treo (HMDE) để xác định Cr và đã đạt được độ nhạy cao, giới hạn phát hiện thấp (đến cỡ 4.10^{-10} M ≈ 0.02 ppb) [3],[4]. Để góp phần phát triển phương pháp AdSV và đồng thời khắc phục khó khăn khi không có cực HMDE, trong bài báo này, chúng tôi thông báo những kết quả ban đầu về nghiên cứu xác định Cr(VI) theo phương pháp AdSV, nhưng dùng cực màng thuỷ ngân trên cực rắn đĩa quay than thuỷ tinh (MFE). Thuốc thử tạo phức và thành phần nền được chọn tương ứng là DTPA và đệm axetat.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

- Nước sạch để pha chế các thuốc thử và tráng rửa dụng cụ là nước cất 2 lần.
- Dung dịch axit dietylen triamin penta axetic (DTPA) được pha trong nước có kiềm hoá nhẹ bằng NaOH (sử dụng DTPA loại P.A. của hãng Merck- Đức).
- Đệm axetat được pha từ axit axetic và natri axetat loại P.A của Trung Quốc (riêng natri axetat được tinh chế lại).
- Các dung dịch (dd) chuẩn "gốc" Hg(II), Cr(VI), Ni(II), Fe(III)... được pha từ các muối tinh khiết phân tích của hãng Prolabo (Pháp). Các dd làm việc được pha hàng ngày từ các dd chuẩn "gốc".

2.2.Thiết bị và dụng cụ

- Thiết bị phân tích điện hóa 693 VA Processor đi kèm với hệ 694 VA Stand của hãng METROHM (Switzerland). Hệ 694 VA Stand chứa bình điện phân, các cực và ống dẫn khí, thoát khí. Cực làm việc là cực rắn đĩa quay than thủy tinh tự chế tạo có d = 2,8 ± 0,1mm, cực so sánh Ag/AgCl/KCl bão hòa, cực phụ trợ Pt.
- Máy đo pH (pH meter) model HI 8314C (Hana Instruments).
- Cân phân tích điện Chyo JS - 110, Japan.
- Các dụng cụ thủy tinh như buret, pipet, bình điện phân....và các chai thủy tinh, chai nhựa PET đựng thuốc thử đều được rửa sạch trước khi dùng: ngâm 3 ngày trong dd HNO_3 2M, sau đó ngâm 3 ngày trong dd HCl 2M, rồi tráng rửa bằng nước cất 2 lần.

2.3. Tiến hành thí nghiệm

- Chuẩn bị điện cực làm việc - cực màng thủy ngân trên cực rắn đĩa quay than thuỷ tinh (MFE): nhúng cực vào bình điện phân chứa dd Hg(II) 7.10^{-4}M, cho cực quay với tốc độ không đổi 1000 vòng/phút và tiến hành điện phân trong 2 phút ở -1,0V. Sau đó lấy bình điện phân ra và tia rửa cực cẩn thận bằng nước cất 2 lần. Cứ sau 9 ÷10 phép đo, khi cần chuẩn bị cực mới,cho cực quay và dùng giấy lọc mềm để chùi sạch và bóng bề mặt cực, tia rửa bằng nước sạch và lặp lại quá trình điện phân như trên.

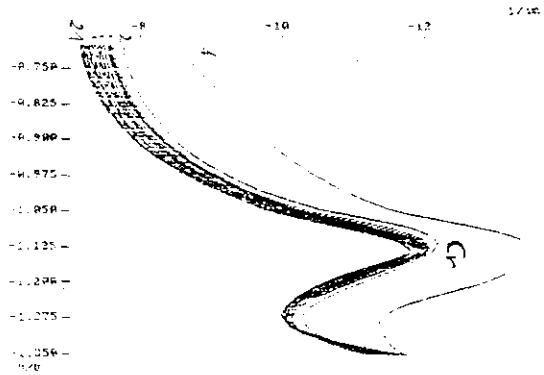
- Ghi đường von-ampe hòa tan:

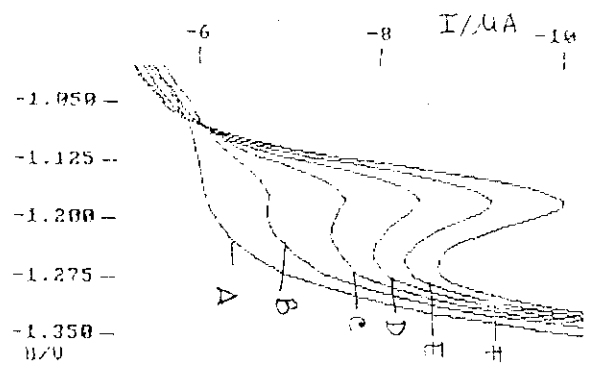
Nhúng cực MFE vào bình điện phân chứa cực so sánh, cực phụ trợ Pt và dd nghiên cứu gồm Cr(VI), phối tử tạo phức DTPA và nền đệm axetat, pH = 5,2. Cho cực quay với tốc độ không đổi và tiến hành tập trung chất lên bề mặt cực MFE ở một thế xác định (E_{acc}) trong khoảng thời gian xác định (t_{acc}). Trong giai đoạn này, Cr(VI) bị khử về Cr(III), Cr(III) tạo thành tạo phức với DTPA và phức Cr(III)-DTPA được hấp phụ lên bề mặt cực MFE [4]. Kết thúc giai đoạn này, nghỉ 30s. Tiếp theo, quét thế catot từ thế E_{acc} đến -1300 mV và đồng thời ghi đường von-ampe hoà tan theo kỹ thuật von-ampe xung vi phân với các thông số kỹ thuật thích hợp. Trong giai đoạn này, Cr(III) trong phức Cr(III)-DTPA bị khử về Cr(II) (Cr(II) tồn tại ở dạng phức Cr(II)-DTPA) [4]. Sau khi kết thúc quá trình quét thế, đặt thế trên cực là -1350mV trong thời gian 30s để khử hoàn toàn lượng Cr(III)-DTPA có thể còn lại trên bề mặt cực làm việc và như vậy bề mặt cực được làm sạch. Lặp lại toàn bộ quá trình ghi đường von-ampe hoà tan như vậy lần thứ hai. Cuối cùng xác định dòng đỉnh và thế đỉnh hoà tan (Ip và Ep) trung bình từ 2 đường von-ampe hoà tan thu được trong 2 lần ghi. Toàn bộ quá trình ghi đường von-ampe hoà tan và xác định Ep, Ip đều được thực hiện tự động theo một chương trình được đưa vào từ bàn phím.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Độ lặp lại

Tiến hành ghi lặp lại 21 đường von-ampe hoà tan (n = 21) trên cùng một cực MFE thu được kết quả ở hình 1. Dòng đỉnh hoà tan của Crôm (Ip) đạt được độ lặp lại tốt với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) là 0,95% (không tính kết quả của phép đo đầu tiên, n = 20). Thế đỉnh hoà tan của Crôm (Ep) hầu như không thay đổi và Ep = -1150 mV. Trong hầu hết các phép đo, nên bỏ kết quả của phép đo đầu tiên, vì nó thường không ổn định.





*Hình 1.*Các đường von-ampe hoà tan DP-AdSV ghi lặp lại trên cùng một cực MFE

Đ/kiện thí nghiệm (ĐKTN): C_{buf}= 0,200 M, [DTPA] = 0,5mM; [Cr(VI)]= 0,3μM; E_{acc} = -700mV; t_{acc} = 60 s; tốc độ quay cực ω=1000vòng/phút;thời gian mỗi bước khác:
thế t_{step}= 0,3s; bước nhảy thế U_{step}= 10mV; tốc độ quét thế v =33,3mV/s; biên độ xung ΔE = -50mV; bề rộng xung t_{pulse} = 30 ms; thời gian đo dòng t_{meas}= 20 ms ; khoảng quét thế E_{range} =-700 ÷-1350 mV; thể tích dd trong bình điện phân V = 10,0ml.

*Hình 2.*Các đường von-ampe hoà tan của các dung dịch chuẩn Cr(VI): A. nền; B,C,D,E,F. thêm lần lượt 1,2,3,4,5; mỗi lần thêm 0,27 μM Cr(VI). ĐKTN: C_{buf}= 0,040M; các đ/kiện như ở bảng 1.

3.2.Ảnh hưởng của tốc độ quay cực và các thông số kỹ thuật von-ampe xung vi phân

(1). *Tốc độ quay cực* (ω)

Khi tăng ω từ 600 ÷ 2600 vòng/phút, Ip tăng từ 470 ÷ 2180 nA. Nhưng bắt đầu từ những ω > 2000 vòng/phút, thì Ip tăng chậm. Giá trị được chọn là ω = 2000 vòng/phút.

(2). *Các thông số kỹ thuật von-ampe xung vi phân*

Các thông số kỹ thuật von-ampe xung vi phân có tác động tổng hợp đến tín hiệu hoà tan (Ip và Ep). Do vậy, ở đây chỉ xem xét xu thế biến đổi tín hiệu hoà tan khi thay đổi các thông số kỹ thuật von-ampe. Qua khảo sát ảnh hưởng của các thông số kỹ thuật von-ampe xung vi phân đến Ip (thay đổi thông số khảo sát và cố định các điều kiện thí nghiệm như ở hình1) thu được các điều kiện thích hợp như sau: ΔE = -50mV; t_{pulse}= 40ms; t_{meas}= 20ms; t_{step}= 0,4s; v = 20 mV/s. Với các điều kiện đó, I_p có độ cao đủ lớn, đỉnh hẹp và đường nền không quá dốc.

3.3. Ảnh hưởng của tổng nồng độ đệm axetat (C_{buf})

Khi C_{buf} tăng từ 0,04M đến 0,28M thì thế đỉnh hoà tan của Crom (Ep) chuyển dịch về phía dương; dương hơn khoảng 40 mV, còn Ip giảm nhanh (xem bảng1). Có thể nồng độ CH_3COO^- tăng lên (do C_{buf} tăng) đã gây ra sự tạo phức cạnh tranh và do đó làm giảm nồng độ phức Cr(III)-DTPA trong dung dịch và trên bề mặt cực, dẫn đến làm giảm Ip hoặc sự có mặt của CH_3COO^- với nồng độ cao đã cản trở động học

của quá trình hoà tan theo hướng làm giảm Ip. Ở những nồng độ C_{buf} < 0,040 M, độ dẫn điện của nền giảm, nên làm giảm phần nào Ip. Giá trị C_{buf} được chọn là 0,040M.

Bảng1. Ep và Ip ở các C_{buf} khác nhau [a]

C_{buf} (M)	0,040	0,120	0,200	0,240	0,280
Ep (mV)	-1160	-1135	-1124	-1123	-1122
Ip (μA)	2,394	1,685	1,420	1,277	1,191

[a]. Điều kiện thí nghiệm: các thí nghiệm đều đo trên cùng một cực MFE; [Cr(VI)]= 0,3 μM; [DTPA]= 0,5 mM; pH = 5,2 ; E_{acc} = -700mV; t_{acc} = 90s ; t_{meas}=20ms; t_{pulse}= 40ms; t_{step}= 0,4s; v = 20mV/s; ω = 2200 vòng/phút; ΔE=-50 mV; V = 10,0 ml.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ DTPA

Khi tăng nồng độ DTPA ([DTPA]), Ep âm dần nhưng không đáng kể, Ip hầu như không tăng khi [DTPA] > 0,5 mM (xem bảng 2). Giá trị thích hợp là [DTPA]= 0,5 mM.

Bảng 2. Ip và Ep ở các nồng độ DTPA khác nhau [a]

[DTPA], mM	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3
Ip, μA	1,188	3,780	3,833	3,788	3,732	3,615
Ep, mV	-1170	-1203	-1201	-1201	-1200	-1200

[a]. Điều kiện thí nghiệm: C_{buf} = 0,040 M; các điều kiện khác: như ở bảng 1.

3.5. Ảnh hưởng của thế tích luỹ (E_{acc})

Kết quả ở bảng 3 cho thấy khi thay đổi E_{acc}, Ep chuyển dịch về phái dương hơn, nhưng không đáng kể (chỉ khoảng 30 mV). Ở những thế âm hơn - 700mV, có thể đã bắt đầu xảy ra quá trình khử Cr(III) về Cr(II), nên phức Cr(III)-DTPA không được tích luỹ trên cực và do vậy, Ip giảm nhanh và bằng 0 ở E_{acc} = -900 mV. Khi E_{acc} dương hơn -700 mV, có thể có mặt H_2O_2 trong lớp dung dịch sát bề mặt cực (tạo thành do quá trình khử oxy hoà tan khuyếch tán từ trong lòng dung dịch đến bề mặt cực) và do vậy gây ra hiệu ứng xúc tác làm tăng dòng Ip: H_2O_2 oxy hoá Cr(II) lên Cr(III) và làm tăng nồng độ Cr(III) trên bề mặt cực. Khi nghiên cứu trên cực HMDE và trong dung dịch có chứa NO_3^-, Torrance [5] cũng cho rằng đã xảy ra hiệu ứng xúc tác: NO_3^- oxy hoá Cr(II) lên Cr(III). Giá trị E_{acc} được chọn cho những nghiên cứu tiếp theo là -700 mV.

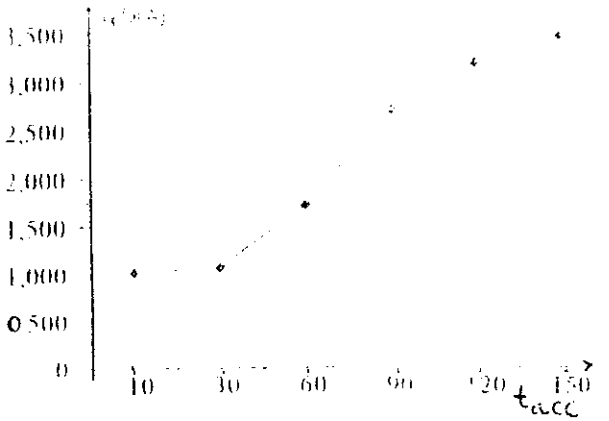
Bảng 3. Ip ở các thế tích luỹ (E_{acc}) khác nhau [a]

E_{acc}, mV	-900	-800	-700	-600	-500
Ep, mV	-	-1144	-1151	-1132	-1116
Ip, μA	-	1,352	2,170	2,405	2,806

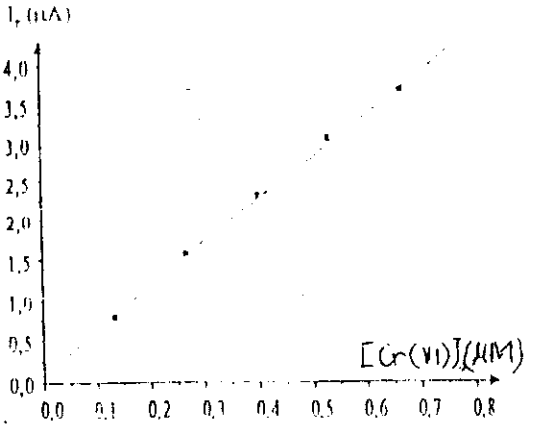
[a].Điều kiện thí nghiệm: C_{buf}= 0,040 M; [DTPA]= 0,5mM; các điều kiện khác: như ở bảng 1.

3.6. Ảnh hưởng của thời gian tích luỹ (t_{acc})

Thời gian hấp phụ làm giàu được chọn là thời gian mà trong đó dòng đỉnh hoà tan Ip biến thiên tuyến tính theo nồng độ Cr(VI) ([Cr(VI)]). Kết quả khảo sát cho thấy: đối với cực MFE, thời gian thích hợp là t_{acc} = 90 s (xem hình 3).



Hình 3. Ảnh hưởng của t_{acc} đến Ip giữa
ĐKTN: C_{buf} = 0,040 M : [DTPA] = 0,5 mM : hình 2)
E_{acc} = -700 mV; các đ/kiện khác: như ở bảng1



Hình 4. Đường hồi quy tuyến tính Ip và [Cr(VI)] (thiết lập từ các số liệu ở ĐKTN: C_{buf}= 0,040M; các đ/kiện khác: như ở bảng 1.

3.7. Ảnh hưởng của các chất cản.

Đối với Cr(VI), cản trở mạnh nhất là Ni(II), Co(II) và Zn(II), vì chúng có thế đỉnh gần với thế đỉnh của Cr(VI) (Ep(Cr) = -1150 ÷-1200mV; Ep(Ni) = -1000 ÷-1100mV; Ep(Co) = -1100 ÷-1150mV; Ep(Zn) = -1200 ÷-1250mV). Kết quả khảo sát cho thấy: Ni(II), Co(II) và Zn(II) không cản trở khi tỷ lệ mol giữa chúng và Cr(VI) tương ứng khoảng 10, 1 và 20. Fe(III) cũng không ảnh hưởng khi tỷ lệ mol [Fe(III)]/[Cr(VI)] < 20.

3.8. Giới hạn phát hiện, độ nhạy và khoảng tuyến tính.

- Cố định E_{acc} = -700 mV và t_{acc} = 90 s, tiến hành ghi các đường von-ampe hoà tan của các dung dịch chuẩn (xem hình 2), xác định Ip rồi thiết lập phương trình hồi quy tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc giữa Ip và [Cr(VI)] (xem hình 4). Từ đó tính giới hạn phát hiện (GHPH) đối với Cr(VI) theo "quy tắc 3σ" [6] thu được kết quả như sau: GHPH = 0,079 μM ≈ 4 ppb. Với GHPH này, phương pháp DP-AdSV với cực MFE có thể xác định được những nồng độ cỡ ≥ 0,2 μM ≈ 12 ppb, vì giới hạn định lượng (GHĐL) được chấp nhận là GHĐL ≈ (3 - 4).GHPH [3].

- Độ nhạy được xác định qua độ dốc của đường hồi quy: độ nhạy = b. Từ đường hồi quy xác định được độ nhạy đối với Cr(VI) là 5,4 nA/nM (với E_{acc} = -700 mV t_{acc} = 90 s).

- Khoảng tuyến tính đối với Cr(VI) ở điều kiện E_{acc} = -700 mV t_{acc} = 90 s là 0,25 μM ÷ 1 μM ≈ 13 ÷ 52 ppb với hệ số tương quan r = 0,999 (P = 0,95).

4. Kết luận

Với điện cực màng thuỷ ngân trên cực rắn đĩa quay than thuỷ tinh và phối tử tạo phức DTPA trong dung dịch đệm axetat, pH = 5,2, phương pháp DP-AdSV có thể xác định những nồng độ Cr(VI) cỡ 0,2 μM ≈ 12 ppb.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry - *Environmental data needed for public health assessments* - Atlanta, 6/1994, pp. 38-39.

[2]. Arnold E. Greenberg et al. - *Standard methods for the examination of water and wastewater* - 16th Ed., USA, 1985, pp. 201-203.

[3]. M.G. Paneli and A. Voulgaropoulos. Electroanalysis, 5, 1993, pp. 355- 373.

[4]. K. Torrance and C.Gatford. Talanta,vol.34, 1987, pp. 939 - 944

[5]. Từ Vọng Nghi, Hoàng Thọ Tín, Nguyễn Văn Hợp, Nguyễn Tường Duy. Tạp chí phân tích Hoá, Lý và Sinh học, T-2, 4/1997, tr. 26 -30.

[6]. J.C. Miller, J.N. Miller- *Statistics for Analytical Chemistry*. 2nd Ed., Ellis Horwood. England,1998.

CÁC ĐẶC TÍNH VON - AMPE HOÀ TAN HẤP PHỤ (AdSV) CỦA pp'-DDT TRONG NỀN TETRAETYLAMONI BROMUA (TEABr) VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHÂN TÍCH VẾT

ADSORPTIVED STRIPPING VOLTAMMETRIC BEHAVIOURS OF PP' DDT IN THE TEABr SUPPORTING ELECTROLYTE AND USING IN THE TRACE ANALYSIS.

Nguyễn Khắc Lam, Lê Ngọc Anh, Nguyễn Thị Huệ, Hoàng Hữu Cường,
Tống Thị Thanh Thuỷ, Trần Thắm.
Viện Hoá học- Trung tâm KHTN & CNQG

Summary

In the TEABr supporting electrolyte a well-shaped peak of the organochlorine compound pp'-DDT was observed with the potential at - 0.73 V (Ag/AgCl). The effects of various parameters (concentration of TEABr, pH values, accumulation potential, accumulation time) on the AdSV peak of pp'-DDT were examined.

Additionally, the interferences and their exclusion of some organic substances (EDTA, surface-activity compounds) and some metal ions (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, As^{3+}, Se^{4+}, Te^{4+}, In^{3+}, Sn^{2+}, Fe^{3+}, Ag^{+}) also were studied. Using above results, the method for the determination of pp'- DDT by adsorptived stripping voltammetry was established. This method was used to determine DDT trace in some water and food samples.

I. Mở đầu

Các phương pháp phân tích cực phổ và von - ampe ngày càng được sử dụng rộng rãi trong việc xác định hàm lượng các hợp chất hữu cơ. Bởi vì thiết bị dùng cho các phương pháp phân tích này đơn giản, dễ sử dụng, rẻ tiền nhưng vẫn có độ chính xác cao. Mặt khác nếu sử dụng một số phương pháp đo có kết hợp với làm giàu trước lên bề mặt điện cực làm việc: như phương pháp von - ampe hoà tan catốt (CSV), phương pháp von-ampe hoà tan anốt (ASV) hay phương pháp von-ampe hoà tan hấp phụ (AdSV) thì giới hạn phát hiện và độ nhạy của phép phân tích một số đối tượng tương đương hoặc hơn một số phương pháp phân tích hiện đại khác, như phương pháp hấp thụ nguyên tử, sắc kí khối phổ, kích hoạt notron, quang phổ plasma ... [1,2,3] .

Do những ưu điểm trên, các phương pháp von-ampe hoà tan ngày càng được áp dụng rộng rãi trong phân tích vết. Đặc biệt là trong phân tích vết các chất hữu cơ [4,5].

Trong nhiều năm qua, chúng tôi đã nghiên cứu áp dụng phương pháp von-ampe hoà tan hấp phụ để xác định một số hợp chất hữu cơ. Đặc biệt là các hợp chất clorin hữu cơ như triclobiphenyl [6] , hexacloroxyclohexan (666) [7], dicloro diphenyl tricloroethane (DDT) [8].

Trong công trình [8] chúng tôi đã giới thiệu những kết quả khảo sát các đặc von-ampe hoà tan hấp phụ của DDT trong nền đệm Briton - Robinson (BR). Trong bài báo này, chúng tôi đưa ra một số đặc tính von-ampe hoà tan hấp phụ của DDT trong nền tetraetyl amoni bromua (TEABr) và áp dụng trong phân tích vết

II. Phần thực nghiệm

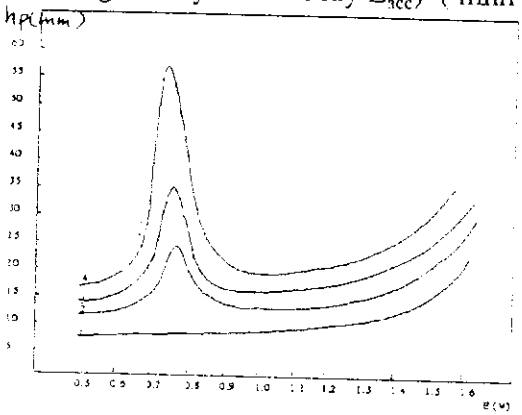
Hoá chất và thiết bị

- Các thí nghiệm khảo sát được tiến hành trên máy cực phổ xung vi phân PA4 do hãng Laboratorni Pristroje Praha (Cộng hoà Séc) sản xuất. Máy có chế độ đo CSV và ASV. Hệ điện cực giọt thuỷ ngân tĩnh SMDE-1, trong đó có điện cực làm việc giọt thuỷ ngân treo (HMDE), điện cực so sánh Ag/AgCl, điện cực bổ trợ platin, có hệ khuấy tự động . Máy tự ghi XY, cả hai chiều X và Y đều có 18 mức độ nhạy khác nhau. Các thiết bị này cũng do hãng Laboratorni Pristroje Praha sản xuất.

- Các hoá chất sử dụng cho quá trình khảo sát đều có độ tinh khiết phân tích và sử dụng nước cất hai lần.

III. Kết quả và thảo luận

Trong nền TEABr và 5% etanol với nồng độ DDT là 0.02 mg/l, khi quét thế từ -0.40V đến -1.0V trên phổ đồ xuất hiện một pic khử catốt tại thế - 0.73V (Ag/AgCl). Chiều cao của pic phụ thuộc vào nồng độ của DDT trong dung dịch, vào thời gian mà các điện cực nhúng trong dung dịch phân tích được áp một điện thế thích hợp (gọi là thời gian làm giàu hay thời gian tích luỹ : t_{acc}) Ngoài ra còn phụ thuộc vào giá trị điện thế đặt vào điện cực trong khoảng thời gian tích luỹ (gọi là thế làm giàu hay thế tích luỹ E_{acc}) (hình 1).



Hình 1. Các đường cong von-ampe hoà tan hấp phụ của DDT trong nền TEABr.

1. Nền TEABr 0.05M + 5% etanol : tacc = 60 giây.

2. Nền TEABr 0.05M + 5% etanol + DDT 0.01mg/l : tacc = 60 giây

3. Nền TEABr 0.05M + 5% etanol + DDT 0.02mg/l : tacc = 60 giây

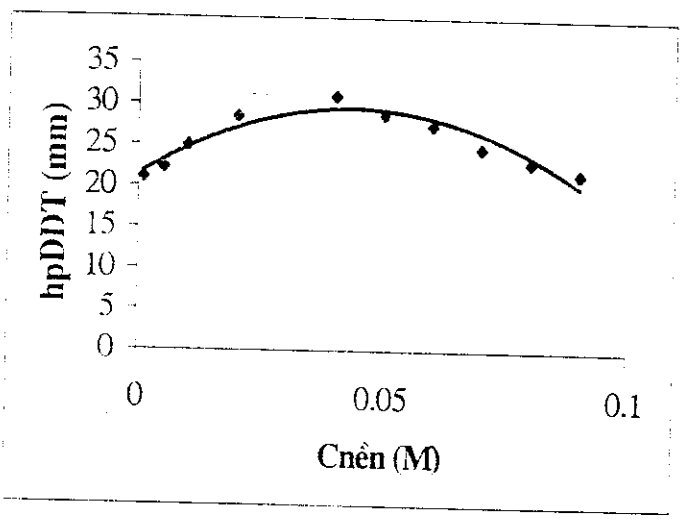
4. Nền TEABr 0.05M + 5% etanol + DDT 0.02mg/l : tacc = 120 giây

Như vậy tương tự trong nền đệm BR, trong nền TEABr hợp chất DDT cũng cho một pic von-ampe hoà tan hấp phụ, song có thế đỉnh pic dương hơn (0,35V). Nghĩa là pic von-ampe hoà tan hấp phụ của DDT trong nền TEABr cách xa đường khử hidro của nền. Điều này cho phép cải thiện được giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích.

III.1 Sự phụ thuộc dòng pic von-ampe hoà tan của DDT vào một số yếu tố

- Nồng độ và thành phần của dung dịch nền.

Khảo sát sự phụ thuộc giá trị dòng pic AdSV của DDT vào nồng độ TEABr trong khoảng từ 0 - 0.1M cho thấy giá trị Ip đạt cực đại trong khoảng nồng độ từ 0.04 - 0.05 M (hình 2)



Hình 2. Sự phụ thuộc dòng pic AdSV của DDT vào nồng độ của nền TEABr.

Điều kiện đo:

C_{DDT} = *0.02 mg/l,*

E_{acc} = *-0.40V, pH=6.5,*

C_{EtOH}= *5%,* t_{acc}=*120 giây.*

Phương pháp đo : DPP

Vì DDT rất khó tan trong nước nên sự có mặt của một số dung môi hữu cơ như metanol, etanol, axeton trong dung dịch đo có ảnh hưởng đáng kể đến chiều cao pic (hình 3)

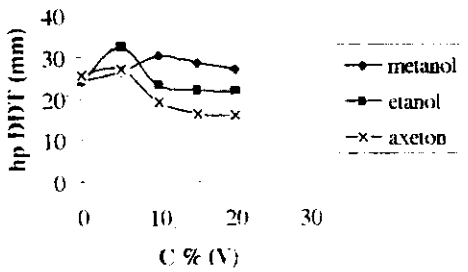
Qua hình 3 cho thấy sự có mặt của etanol và axeton trong dung dịch đo với nồng độ 5% dòng Ip đạt giá trị cực đại, còn với metanol là 10%.

- Khi pH môi trường đo thay đổi từ 0-12, giá trị dòng pic AdSV của DDT thay đổi theo. Dòng pic AdSV đạt giá trị cực đại ở pH = 6 - 7. Ở giá trị pH này, Ip lớn gấp 2 lần khi giá trị pH bằng 2 và bằng 12.

- Sự phụ thuộc dòng pic AdSV của DDT trong nền TEABr vào các yếu tố khác như thế tích luỹ (E_{acc}), thời gian tích luỹ (t_{acc}), tốc độ quét thế (V_E), biên độ mô đun xung (ΔE) ... cũng được khảo sát và kết quả thu được tương tự như trong nền đệm BR [8].

Qua khảo sát trên cho thấy, dòng pic AdSV của DDT trong nền TEABr có giá trị lớn nhất khi dung dịch nền TEABr có mặt với nồng độ 0.04 - 0.05M, etanol 5%, pH từ 6 - 7, thế tích luỹ từ -0.40V đến - 0.50V (Ag/AgCl).

Với các điều kiện tối ưu trên độ nhạy của phương pháp lớn hơn trong nền đệm BR (hình 4).

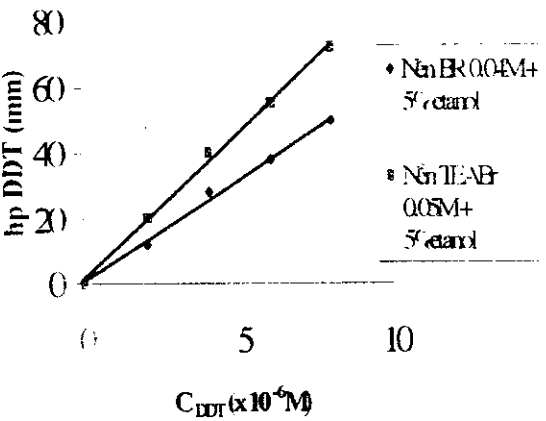


Hình 3: Sự phụ thuộc Ip vào nồng độ của metanol, etanol, axetol.

Điều kiện đo: C_{DDT} = 0.02 mg/l,

E_{acc} = -0.40V, pH=6.5, $C_{(etanol)}$= 5%, t_{acc}=120 giây.

Phương pháp đo : DPP



Hình 4: Sự phụ thuộc giá trị dòng pic AdSV vào nồng độ DDT

1. *Trong nền đệm BR 0.04M + 5% etanol*
2. *Trong nền đệm TEABr 0.05M + 5% etanol*

Điều kiện đo:

E_{acc} = -0.45V,

t_{acc} = 120giây

Phương pháp đo: DPP

Ảnh hưởng của một số cation kim loại và một số hợp chất hữu cơ đến dòng pic A của DDT

ong nền TEABr các cation kim loại sau đây không gây ảnh hưởng đáng kể đến dòng pic AdSV của DDT : As^{3+}, In^{3+} khi tỉ lệ nồng độ $[Me^{n+}]/[DDT] \leq 500$; Fe^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} khi tỉ lệ $[Me^{n+}]/[DDT] \leq 300$: Ag^{+} khi $[Ag^{+}]/[DDT] \leq 600$.

Đối với ion Se^{4+} và Cd^{2+} không gây ảnh hưởng đến dòng pic AdSV của DDT, nhưng khi nồng độ của Cd^{2+} trong dung dịch lớn hơn 0,03mg/l thì bắt đầu xuất hiện pic khử catốt của Cd^{2+} ở thế –0.50V.Vì vậy gây ảnh hưởng đến việc phân định pic AdSV của DDT. Ảnh hưởng trên của Cd^{2+} được loại trừ bằng cách chuyển thế tích luỹ đến -0.05V.

Sự có mặt của ion Zn^{2+} với tỷ lệ $[Zn^{2+}]/[DDT] > 5$ và ion Te^{4+} với tỷ lệ $[Te^{4+}]/[DDT] > 10$ sẽ làm cho giá trị dòng pic AdSV của DDT tăng lên. Ảnh hưởng đó được loại trừ bằng cách tạo phức của chúng với EDTA ở các điều kiện thích hợp.

Các hợp chất hữu cơ như metylenxanh, gelatin, laurylaminsulphat, laurylsulphat, EDTA cũng được khảo sát. Thực nghiệm cho thấy khi tỷ lệ $[Met]/[DDT] \leq 180$, $[EDTA]/[DDT] \leq 300$ hầu như không gây ảnh hưởng đáng kể đến chiều cao pic cũng như hình dạng pic AdSV của DDT. Riêng đối với laurylaminsulphat và laurylsulphat khi có mặt trong dung dịch đo có khuynh hướng làm tăng chiều cao pic AdSV của DDT. Khi tỷ lệ nồng độ của các chất trên với DDT nhỏ hơn 1 chiều cao pic AdSV của DDT tăng, nhưng khi tỷ lệ nồng độ đó lớn hơn 1 chiều cao pic AdSV của DDT giảm cho đến gần giá trị ban đầu.

III.2. Ứng dụng các đặc tính von- ampe hoà tan hấp phụ của DDT trong phân tích

Dựa trên các kết quả khảo sát, chúng tôi đã xây dựng qui trình phân tích dư lượng DDT trong rau quả, thực phẩm như sau: 10g mẫu được nghiền nhỏ, cho vào bình, chiết bằng benzen. Cho lượng dung môi ngập mẫu khoảng 0.5cm. Chiết 3 lần, gộp dịch chiết. Sau đó làm bay hơi dung môi bằng cách cất quay ở 45^0C. Cặn còn lại được hoà tan bằng etanol tuyệt đối hoặc axeton (5 đến 10 ml). Lấy từ 2 – 4ml, thêm 20ml dung dịch TEABr 0.05M. Khuấy đều và chuyển định lượng vào bình đo. Đặt thế tích luỹ - 0.40V (Ag/AgCl). Tiến hành tích luỹ trong khoảng thời gian từ 60 - 180 giây (tuỳ theo hàm lượng DDT có trong mẫu) và quét thế về phía catốt với tốc độ từ 5 đến 10mV/giây. Hàm lượng của DDT được đánh giá bằng phương pháp thêm tiêu chuẩn.

Qui trình trên đã được áp dụng để xác định dư lượng DDT trong một số mẫu rau quả.

IV. Kết luận

- Tương tự như trong nền đệm Briton - Robison, trong nền tetraetyl amoni bromua (TEABr) + 5% etanol DDT cũng cho một pic AdSV, song có thế đỉnh pic dương hơn (trong nền đệm BR có Ep = 1.08V, trong nền TEABr có Ep = 0.73V).

- Thành phần nền tối ưu là C_{TEABr}= 0.05M, Cetanol = 5%, pH = 6 - 7

- Khi sử dụng nền TEABr, phương pháp AdSV xác định DDT có độ phân giải tốt hơn và có độ nhạy cao hơn so với khi sử dụng nền đệm BR.

- Phương pháp đã được áp dụng để xác định dư lượng DDT trong một số mẫu rau quả, thực phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J.H. Kenedy. *Analytical chemistry: Principles*, 2nd Ed, Saunders college Publishing, USA, PP 471, 613 - 614, 1990.
2. D.A. Skoog, D.M. West, F.J Holler. *Analytical chemistry: an Introduction.* 6th Ed, Saunders college Publishing, USA, pp 468, 1994.
3. Vydra, F. Stulik, K, Julakova. *Electrochemical stripping analysis.* Ellis Horwood. Limited, New York, 1976.
4. Chiang Li, Bruce D. James, and Robert. Magee. *The determination of organochlorine compounds by adsorptive stripping voltammetry, Part I: pp'-DDT and dieldrin.* Electroanalysis (N – Y), 2(1), 63-67, Jan 1990.
5. Skopalova, M. Kotoucek. *Polarographic behaviour of some s – triazine herbicides and their determination by adsorptive stripping voltammetry at hanging mercury drop electrode.* Fresenius J. Anal. Chem. 351 650-655 (1995) .
6. Lam N.K; Kopanika. *Determination of trichlorobiphenyl by adsorptive stripping voltammetry.* Anal. Chim. Acta, 161; 315 – 320 (1984).
7. Nguyễn Khắc Lam. Trịnh Xuân Giản. *Xác định hexacloroxyclohexan bằng phương pháp cực phổ.* Tạp chí Hoá học T24, N° 3, 3 – 4 (1996).
8. Nguyễn Khắc Lam. Hoàng Hữu Cường. Lê Ngọc Anh. *Nghiên cứu đặc tính von – ampe hoà tan hấp phụ của diclorodiphenyltricloetan (DDT).* Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học. T2, 1+2tr 44-47, 1997 .

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH TẠO MẦM TINH THỂ LỚP MẠ ĐIỆN HOÁ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN CỰC XUNG DÒNG

Study of electrodeposition nucleation using electrochemical technique

Lê Xuân Quế
Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, TTKHTN&CNQG, Hà nội, Việt nam

Abstract *The paper presents variations of polarisation curves of the first stage of Ni^{2+} electrochemical discharge in a sulfamate bath under different conditions. This first stage of deposition has been considered as a germination of metal crystals on the electrode surface. The germination consists of an incubation stage, germ formation, germ growing stage, and then solid crystal formation. The rapid polarisation method allows to provide certain rapid tests, at early state of the deposition, of electrodeposition conditions : applied potential, galvanostatic current, temperature...*

Tóm tắt Bài báo giới thiệu sự biến đổi đường cong phân cực giai đoạn đầu tiên của quá trình khử Ni^{2+} trong bể sunphamat với các điều kiện mạ điện khác nhau. Giai đoạn phóng điện đầu tiên này được coi là giai đoạn tạo mầm tinh thể trên bề mặt điện cực. Quá trình tạo mầm tinh thể được chia thành nhiều giai đoạn : giai đoạn ủ, giai đoạn tạo mầm, giai đoạn phát triển mầm và sau đó là giai đoạn hình thành tinh thể bền vững. Phương pháp nghiên cứu quá trình tạo mầm kết tinh cho phép xác định nhanh hiệu ứng của nhiều thông số mạ khác nhau : mật độ dòng phan cực, thế điện cực, nhiệt độ bể mạ, phụ gia ...

1. Giới thiệu

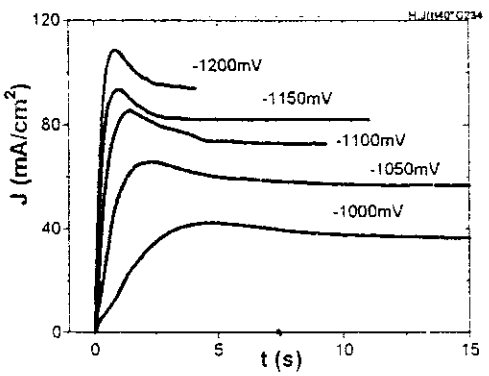
Kết tủa điện hoá kim loại thường bắt đầu bằng sự hình thành mầm tinh thể, tạo nên những trung tâm kết tinh trên bề mặt điện cực. Đây là giai đoạn khởi mào cho việc tạo thành các tinh thể kim loại, có ảnh hưởng đặc biệt quan trọng đến quá trình kết tinh và chất lượng lớp mạ. Nghiên cứu chi tiết quá trình tạo mầm tinh thể cho phép khảo sát được động học và cơ chế quá trình mạ [1,2]. Bằng việc hiểu biết bản chất quá trình khởi mào kết tinh này ta có thể nghiên cứu kiểm soát nhanh chất lượng lớp mạ công nghiệp và dân dụng : mạ bảo vệ, trang trí và phục hồi. Chất lượng lớp mạ phụ thuộc vào nhiều yếu tố : bể mạ, kỹ thuật điện hoá, xử lý bề mắt, mật độ dòng...Những thông tin chi tiết về cơ chế và động học cho phép thảo luận về bản chất quá trình, nhằm hoàn thiện công nghệ và nâng cao chất lượng sản phẩm. Kết quả nghiên cứu động học mạ trong trạng thái ổn định (steady state) cho phép xác định được hiệu suất dòng, tốc độ kết tủa, và ảnh hưởng của các điều kiện và kỹ thuật mạ đến động học và cơ chế phóng điện, đến chất lượng sản phẩm.

Lớp mạ điện hoá Ni là một trong những lớp phủ bảo vệ và trang trí có tính kinh tế kỹ thuật cao, được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp và trong đời sống. Có nhiều loại bể mạ niken và có thể sử dụng các kỹ thuật điện hoá khác nhau để tạo lớp mạ. Công nghệ mạ Ni hiện nay đang được quan tâm nghiên cứu hiện đại hoá. Một hướng mới nhiều triển vọng là công nghệ mạ Ni có cấu trúc nano. Trong bài này chúng tôi giới thiệu kết quả nghiên cứu sự hình thành các mầm kết tinh Ni trong dung dịch mạ sunphamat bằng phương pháp điện hoá.

2. Sự hình thành mầm kết tinh trên điện cực

Trong dung dịch mạ, ở điện thế tự do Eo ổn định, lớp điện tích kép xác định trên bề mặt điện cực có thành phần và cấu trúc phụ thuộc vào bản chất dung dịch, bề mặt điện cực, các điều kiện nhiệt động khác. Các ion kim loại trong lớp kép tạo thành lớp ổn định sát bề mặt điện cực, với nồng độ ion trên bề mặt thường cao hơn nồng độ trong dung dịch [3]. Khi áp thế catôt E đủ lớn lên điện cực, lớp ion này sẽ phóng điện trước tạo thành lớp kim loại đơn nguyên tử, vô định hình [2]. Quá trình kết tủa này không cần có mầm tinh thể. Diện tích bề mặt hiệu dụng, ở đó có quá trình phóng điện kết tủa kim loại, được xem là bằng diện tích bề mặt điện cực. Có thể coi các nguyên tử kim loại này là hoạt hoá, dễ dàng bị hoà tan trở lại dung dịch.

Trên nền lớp đơn nguyên tử kim loại vô định hình, các ion khác tiếp tục phóng điện làm tăng số lớp nguyên tử kim loại hoạt hoá. Các nguyên tử này có xu hướng giải phóng năng lượng riêng, xích lại gần nhau dần tạo thành các nhóm nguyên tử có mực năng lượng riêng thấp, bền vững hơn. Nhóm nguyên tử này, sau khi giải phóng tiếp một phần năng lượng, coi là năng lượng kết tinh, sẽ hình thành các mầm tinh thể có kích thước cỡ nano mét. Các nguyên tử kim loại trong mạng tinh thể ổn định có mức năng lượng thấp nhất, so với các nguyên tử tự do hay các nguyên tử trong nhóm vô định hình, do đó bền vững hơn trong môi trường cho trước [4]. Hình 1. giới thiệu dạng đường cong thường gặp khi phân cực thế tĩnh trong bể mạ Ni sunfamát.



Hình 1.

Đường cong phân cực thế tĩnh điển hình của quá trình phóng điện của Ni^{2+} trong bể mạ, nhiệt độ 40°C. Các giá trị ghi trên đồ thị là thế phân cực.

Đây là giai đoạn phóng điện ban đầu tạo mầm kết tinh trên điện cực [2]. Có thể thu được đường cong phân cực dạng này bằng máy potentiostat nối với máy tính hoặc máy osciloscop có bộ nhớ cao (ví dụ loại Nicolet). Trong hình 1. ta thấy quá trình tạo mầm tinh thể phụ thuộc vào thế phân cực. Với thế catôt lớn, dòng tạo mầm tinh thể khá cao, tăng nhanh trong thời gian ngắn, pic dòng nhọn và hẹp. Trong khi với thế -1000mV, quá trình tạo mầm tinh thể chậm hơn, đỉnh cực đại của dòng không sắc nét, pic dòng thấp và trải rộng trong khoảng thời gian dài.

Có thể chia đường cong phân cực J - t của quá trình tạo mầm tinh thể thành 3 giai đoạn phát triển khác nhau [2] :

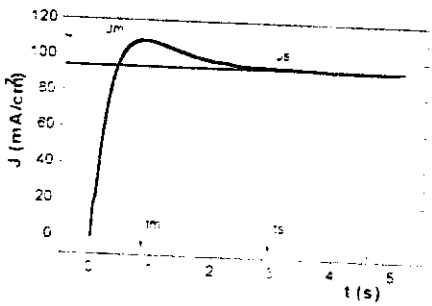
1/ Giai đoạn đầu : dòng nạp điện lớp kép và dòng phóng điện của Ni^{2+}. Lớp kép có điện dung khá lớn, khoảng > 100μF/cm² nên dòng nạp điện cho lớp kép tồn tại không lâu, chủ yếu trong khoảng 10^{-3} đến 10^{-2} giây, đặc biệt đối với thế phân cực lớn. Dòng ghi được phản ánh chủ yếu quá trình phóng điện ban đầu của Ni^{2+}. Đây là

giai đoạn hình thành mầm tinh thể. So với bề mặt phẳng của điện cực, các mầm tinh thể hình bán cầu trồi lên cao hơn bề mặt điện cực, và diện tích bề mặt phóng điện hiệu dụng lớn hơn bề mặt hình học của điện cực. Bề mặt đạt giá trị cực đại khi các mầm tinh thể chưa chồng hẳn lên nhau. Khi đó dòng điện I đạt giá trị lớn nhất [2].

2/ Khi các mầm tinh thể chồng chập lên nhau, diện tích phóng điện hiệu dụng bị giảm, dòng I đo được cũng giảm theo. Để đơn giản hoá, quá trình giảm này được coi là không phụ thuộc vào nồng độ, quá trình khuếch tán và thoát khí hydro.

3/ Đến khi diện tích bề mặt phóng điện hiệu dụng ổn định, có thể được coi là bằng diện tích hình học bề mặt (phẳng) của điện cực, dòng phóng điện I ghi được là hằng số tương ứng với trạng thái ổn định của hệ đo, và phụ thuộc vào thế phân cực.

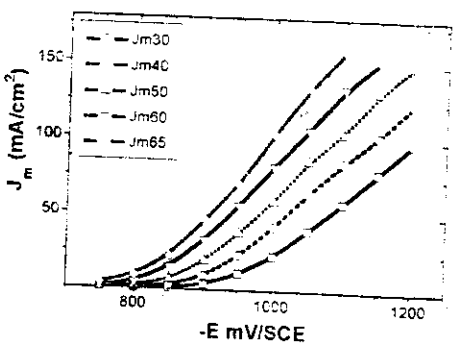
Dựa vào sự phân đoạn trên đây, có thể xác định được mật độ dòng cực đại J_m tại thời điểm tương ứng t_m và thời điểm t_s tương ứng với mật độ J_s ổn định (hình 2.).



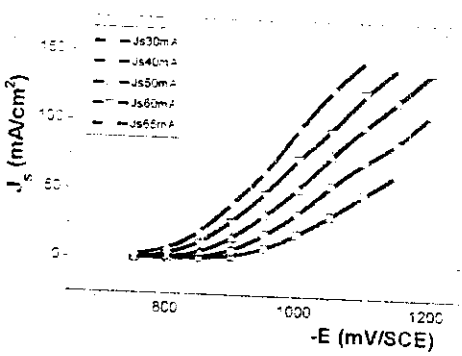
Hình 2.
Cách xác định dòng J_m, t_m và J_s, t_s.

3. Tác động của điện thế và nhiệt độ đến tạo mầm kết tinh

Khi thay đổi điện thế phân cực và nhiệt độ, đường phân cực tạo mầm tinh thể cũng thay đổi theo. Trước hết là giá trị dòng cực đại J_m và dòng ổn định J_s. Hình 3. giới thiệu sự biến thiên của J_m theo thế phân cực E và nhiệt độ t°C. Hình 4. cho biết giao động của dòng ổn định J_s theo thế phân cực E và nhiệt độ t°C.



Hình 3.
Sự biến thiên của dòng cực đại J_m theo điện thế E và nhiệt độ t°C. Các chỉ số 30, 40,...65 chỉ nhiệt độ bình phản ứng.



Hình 4.
Sự biến thiên của dòng ổn định J_s theo điện thế E và nhiệt độ t°C. Các chỉ số 30, 40,...65 chỉ nhiệt độ bình phản ứng.

Như vậy sự phụ thuộc của J_m và J_s vào thế phân cực có dạng tương tự như đường cong phân cực tĩnh quá trình phóng điện [5-7]. Trong môi trường sunphamat, ion Ni^{2+} có tốc độ phóng điện tăng theo nhiệt độ, trong khoảng 30°C đến 65°C. Trong cùng điều kiện, khi điện thế phân cực tăng lên, dòng cực đại tạo mầm tinh thể tăng theo hàm mũ. Quá trình tăng dòng cực đại chứng tỏ trước hết sự tăng lên của

diện tích bề mặt phóng điện hiệu dụng [2- 4]. Điều này cho thấy với thế phân cực catôt nhỏ, số lượng mầm tinh thể thấp nhưng thể tích của mầm tinh thể lớn hơn, do vậy nên diện tích bề mặt phóng điện hiệu dụng cũng nhỏ hơn. Khi thế khử lớn, mầm tinh thể hình thành nhanh và nhiều hơn, nhưng thể tích nhỏ, nên diện tích bề mặt phóng điện hiệu dụng, cho đến trước khi dòng đạt cực đại, cũng lớn hơn. Với tinh thể nhỏ, bề mặt lớp mạ mịn hơn làm tăng độ bóng. Chính điều này cho thấy rõ hơn ý nghĩa thực của việc lựa chọn chế độ dòng - thế khi mạ điện hoá kim loại.

4. Thảo luận

Nghiên cứu giai đoạn phóng điện đầu tiên cho phép xác định nhanh hiệu ứng của nhiều thông số mạ, thế và dòng phân cực, nhiệt độ, các phụ gia, thành phần bể mạ..., đến giai đoạn tạo mầm tinh thể, dự đoán được tính chất của lớp mạ và cho phép lựa chọn nhanh vùng điện áp và giới hạn dòng thích hợp. Tác động của điều kiện thí nghiệm được xác định dễ dàng trên đường cong phân cực.

Phương pháp này cho phép xác định nhanh khối lượng kim loại kết tủa trong giai đoạn tạo mầm tinh thể. Có thể kết hợp với phương pháp phân tích bề mặt (kính hiển vi), cân thạch anh vi lượng để nghiên cứu đặc tính và chất lượng lớp mạ ngay từ giai đoạn tạo mầm tinh thể. Bằng mô hình hoá quá trình tạo mầm kết tinh [2] có thể hiểu rõ bản chất quá trình trao đổi điện tích trên giao diện điện cực/lớp kép trong dung dịch mạ, góp phần nhanh chóng xác định điều kiện công nghệ tối ưu. Phương pháp này sẽ có ý nghĩa đặc biệt đối với quá trình nghiên cứu mạ đa lớp và mạ vật liệu kim loại có cấu trúc nano.

Chúng tôi chân thành cám ơn Chương trình Nghiên cứu Cơ bản (đề tài số 5.1.28) đã hỗ trợ - giúp đỡ hoàn thành bài báo này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A. J. Bard (ed.), Adv. in Pure and Applied Electrochem., Vol. 3 New York, 1963
[2] M.Y. Abyaneh and M. Fleischmann, J. Electroanal. Chem, 129 (1981), 187
[3] W.N. Hansen, J. Electroanal. Chem., 143, (1982), 133
[4] M.Y. Abyaneh and M. Fleischmann, J. Electroanal. Chem, 149 (1982), 502
[5] L.X. Que, N.K. Thoa, V.D. Mien, 1st Nation. Confer. Phy. Sol., HUE, Vietnam, 10/ 1996
[6] Chu Van Nguyen, Tran Minh Hoang, Pham Van Tuyen, Le Xuan Que, 11th ASIAN-PACIFIC Corr. Contr. Conf., 1-5 Nov. 1999, HoChiMinh City, VN, Proceeds., V. 2, p. 760
[7] Le Xuan Que, Chassaing Elisabeth, 11th ASIAN-PACIFIC Corr. Contr. Conf., 1-5 Nov. 1999, HoChiMinh City, Việt nam, Proceeds., V. 1, p. 310

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH NITRAT DƯỚI DẠNG NITROPHENOLDISULFONIC ACID BẰNG PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ XUNG VI PHÂN

Determination of nitrate as nitrophenoldisulfonic acid using differential pulse polarography

Nguyễn Phước Thành, Nguyễn Bá Hoài Anh, Võ Diệp Thanh Thủy, Trần Quốc Bảo
Bộ môn Hóa Phân Tích, Đại học Khoa học Tự nhiên Tp. Hồ Chí Minh

Abstract: *. Phenoldisulfonic acid reacts with Nitrate to produce the corresponding Nitrophenoldisulfonic acid. The product is polarographically reducible with half-wave potiential of - 0.08 V vs the Ag/AgCl electrode. The diffusion- controlled limiting current is linearly proportional to either Nitrophenoldisulfonic or Nitrate concentration over the range 0.2 – 70 ppm. The diferential pulse polarography method was adapted to the analysis of water and food following interference removal. Results obtained by this method were compared to the results obtained by the Cadimi column and the Phenoldisulfonic acid spectrophotometric method*

Hiện nay, sự ô nhiễm Nitrat trong môi trường đang ngày càng ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe của con người[3]. Người ta đã tìm ra mối liên hệ giữa sự hình thành các Nitrosamin với các hiện tượng quái thai, sinh non và một số bệnh ung thư. Do đó việc xác định hàm lượng Nitrat trong nước và trong thực phẩm đã và đang được nhiều tổ chức quốc tế và quốc gia đặc biệt quan tâm. Có thể nói việc nghiên cứu phương pháp định lượng Nitrat không phải là một lĩnh vực hoàn toàn mới mẻ mà ngược lại hiện nay trên thế giới có rất nhiều phương pháp đang được sử dụng[6,7,8,10]. Tuy nhiên các phép xác định này bộc lộ ít nhiều các nhược điểm. Trong nghiên cứu này chúng tôi dùng phương pháp cực phổ xung vi phân để xác định Nitrat trong nước và trong thực phẩm dưới dạng Nitrophenoldisulfonic với mong muốn phần nào hạn chế được những nhược điểm các phương pháp trước đây thường sử dụng. Kết quả xác định Nitrat trong các đối tượng nêu trên bằng phương pháp chúng tôi đề nghị được so sánh với kết quả định lượng bằng phương pháp trắc quang sử dụng cột khử Cadimi và thuốc thử Phenoldisulfonic[1,9]

THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT

Tất cả hóa chất sử dụng là loại tinh khiết phân tích. Dung dịch gốc Nitrat 1000 mg/L được pha từ KNO_3. Dung dịch thuốc thử Phenoldisulfonic được điều chế bằng cách đun cách thủy hỗn hợp 12 g Phenol rắn và 100 ml Acid Sulfuric đậm đặc.

Máy cực phổ Metrohm Trace Analyzer 747VA, sử dụng điện cực giọt Hg tĩnh (SMDE), điện cực phụ trợ (AE) Pt. Điện cực so sánh (RE) Ag/AgCl. Chu kỳ giọt Hg t_{step} = 1.0s; Biên độ xung ΔE = 50 mV; Tốc độ quét R = 6 mV/s; Vùng quét thế 0.05 đến -0.40 Volt.

Máy quang phổ UV-VIS Secomam 750

Sử dụng dòng khí Ar để đuổi vết Oxy trong dung dịch phân tích.

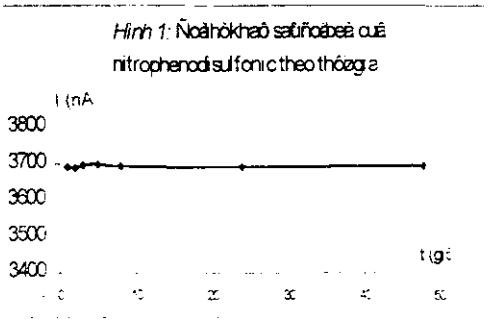
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ion Nitrat là một trong những anion có thế khử rất âm nên không thể xác định trực tiếp bằng phương pháp cực phổ trên điện cực giọt thủy ngân. Tuy nhiên, Nitrat

lại dễ tham gia vào phản ứng nitro với các hợp chất có vòng thơm để tạo dẫn xuất nitro là những chất có hoạt tính điện cực cao hơn ion NO_3^-.

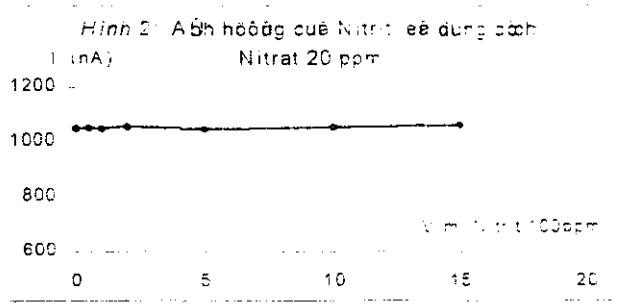
Chất điện hoạt Nitrophenol có thể được tạo thành bằng cách cho Nitrat tham gia phản ứng nitro hóa với hai loại nền khác nhau: nền Phenol-Acid Sulfuric hoặc nền Phenoldisulfonic Acid.

Kết quả khảo sát cho thấy việc xác định Nitrat trong nền Phenoldisulfonic tỏ ra ưu việt hơn trong nền Phenol-Acid Sulfuric do Nitrophenoldisulfonic dễ bị khử, phản ứng điện hoạt xảy ra ở thế dương hơn, giới hạn phát hiện trong phương pháp thấp là 0.02ppm. Mặt khác, thời gian thực hiện phản ứng nitro hóa nhanh, kết quả phân tích ổn định, độ lặp lại cao, cường độ dòng cực phổ tỉ lệ tuyến tính với hàm lượng Nitrat trong khoảng nồng độ rất rộng từ 0.2 đến 70 ppm. Bên cạnh đó, Nitrophenoldisulfonic trong dung môi nước rất bền, điều này tạo thuận lợi cho quá trình nghiên cứu và thích hợp cho việc xác định hàng loạt mẫu trên thực tế.



Hình 1: Ñoàhöùkhaûosaùtñoäbeàn cuûa nitrophenoldisulfonic theo thôøigian

Nitrit và Nitrat có một số tính chất giống nhau. Chúng cùng tồn tại song song trong một số đối tượng đặc biệt là có thể chuyển hóa lẫn nhau. Trong phương pháp trắc quang sử dụng thuốc thử Phenoldisulfonic, Nitrit là một trong những ion gây cản trở nhiều nhất cho việc xác định Nitrat. Thế nhưng trong phương pháp cực phổ xung vi phân mà chúng tôi thực hiện ở đây, kết quả cho thấy Nitrit hoàn toàn không ảnh hưởng. Điều này phù hợp với kết quả khảo sát của một số tài liệu đã công bố [1].



Hình 2: Aûnh höôûng cuûa Nitrit ñeán dung dòch

Trong các đối tượng nước và thực phẩm luôn tồn tại một lượng khá lớn ion Cl^- ion này là chất khử trong môi trường acid sẽ tác dụng với NO_3^- có tính oxy hóa làm mất Nitrat. Do đó cũng như trong phương pháp trắc quang, anion Clorua gây cản trở nhiều nhất cho phép xác định bằng phương pháp cực phổ sử dụng thuốc thử Phenoldisulfonic. Tuy nhiên ảnh hưởng của anion này có thể được loại trừ dễ dàng bằng cách sử dụng lượng tương đương Ag_2SO_4. Sự có mặt của Ag^+ hoàn toàn không ảnh hưởng đến việc xác định Nitrat bằng phương pháp cực phổ do cation này không có hoạt tính điện cực trong khoảng thế chúng tôi khảo sát.

Từ các kết quả thu được ở trên, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu để tìm ra quy trình phân tích phù hợp cho việc định lượng Nitrat trong nước và trong thực phẩm bằng phương pháp cực phổ xung vi phân.

Quy trình phân tích Nitrat trong nước: lấy một thể tích mẫu chính xác, thêm vào đó một lượng dư Ag_2SO_4 bão hòa để loại anion Clorua. Dung dịch thu được sau khi lọc bỏ kết tủa, cô cạn, thêm 2ml Phenoldisulfonic, định mức đến vạch mức và đem ghi sóng cực phổ.

Quy trình phân tích Nitrat trong thực phẩm: Dung dịch chứa Nitrat trích ra từ mẫu thực phẩm sau đó được khử tạp bằng dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$ 15% và $Zn(CH_3COO)_2$ 30%. Thêm vào dịch lọc thu được một lượng thừa Ag_2SO_4 bão hòa. Lọc bỏ kết tủa AgCl, lấy thể tích mẫu chính xác cô cạn và thực hiện phản ứng nitro hóa với 2 ml Phenoldisulfonic. Dung dịch này được ghi sóng cực phổ sau khi định mức đến vạch.

Tính hợp lý của các quy trình phân tích này và độ đúng của phép phân tích bằng phương pháp cực phổ được đánh giá trên hiệu suất thu hồi trên 90% từ mẫu tự tạo và mẫu chuẩn. Do đó, chúng tôi sử dụng quy trình phân tích vừa được xây dựng để xác định hàm lượng Nitrat trong thực phẩm trên các đối tượng như mẫu thịt hộp và mẫu rau củ. Đồng thời để so sánh với kết quả phân tích bằng phương pháp cực phổ chúng tôi dùng 2 phương pháp trắc quang khác để định lượng Nitrat là phương pháp sử dụng cột khử Cd và phương pháp sử dụng thuốc thử Phenoldisulfonic.

KẾT QUẢ ĐỊNH LƯỢNG NITRAT BẰNG 3 PHƯƠNG PHÁP

Mẫu		Phương pháp cực phổ	Phương pháp trắc quang	
			Cột khử Cd	Phenoldisulfonic
		C Nitrat (mg/kg)	C Nitrat (mg/kg)	C Nitrat (mg/kg)
Pate gan	1	159,7 ± 3,4	154,0 ± 5,3	249,8 ± 8,5
	2	164,6 ± 2,5	161,32 ± 4,6	282,2 ± 9,2
Củ dền	1	5678 ± 12	566,49 ± 13	5687 ± 16
	2	5677,2 ± 8,0	5659,19 ± 17	5699 ± 15
Cà rốt		117,5 ± 1,5	109,83 ± 2,3	343,32 ±10

Khi sử dụng phương pháp trắc quang với thuốc thử Phenoldisulfonic ở một số mẫu như cà rốt thì phản ứng hiện màu vàng nâu thường xuất hiện, dẫn đến độ hấp thu của dung dịch rất lớn. Qua tham khảo một số tài liệu cho thấy hiện tượng trên là một nhược điểm của phương pháp trắc quang với thuốc thử Phenoldisulfonic. Theo tài liệu[5] trong trường hợp mẫu xác định có đường, khi tác dụng với Phenol dung dịch này dễ bị đường hóa thành màu nâu trong môi trường có độ nhớt lớn. Bên cạnh đó, chúng tôi không loại trừ khả năng độ hấp thu của dung dịch phân tích cao là do phẩm màu trong thực phẩm có bước sóng hấp thu trùng với bước sóng khảo sát.

Đối với phương pháp trắc quang sử dụng cột khử Cadimi và phương pháp cực phổ, hiện tượng dung dịch bị đường hóa tạo thành màu nâu hoàn toàn không ảnh hưởng đến tín hiệu do nên không có sự sai biệt đáng kể giữa các kết quả phân tích.

KẾT LUẬN

Dựa trên kết quả thực nghiệm thu được từ mẫu tự tạo cũng như mẫu thực phẩm cho thấy quy trình phân tích Nitrat bằng phương pháp cực phổ xung vi phân mà chúng tôi vừa xây dựng hoàn toàn phù hợp để xác định trên mọi đối tượng.

Từ kết quả phân tích thu được trên các đối tượng khác nhau bằng 3 phương pháp chúng tôi nhận thấy việc định lượng Nitrat bằng cực phổ xung vi phân có ưu điểm hơn so với phương pháp trắc quang về khả năng chọn lọc, độ nhạy, độ đúng và độ chính xác, ít yếu tố ảnh hưởng, quy trình phân tích đơn giản, nhanh chóng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

[1]. *Application Bulletin* No. 70/1e Metrohm

[2]. M Hartkey, D. J Curran, *Analytical Chemistry*, 1963, **35**(6), 686-693

[3]. Bùi Thị Nhu Thuận, Nguyễn Phùng Tiến, Bùi Minh Đức, *Kiểm nghiệm chất lượng và thanh tra vệ sinh an toàn thực phẩm*, 1&2, 1990, NXB. Y học

[4]. Bùi Thị Nhu Thuận, Phạm Văn Số, *Kiểm nghiệm lương thực - thực phẩm*, 1991

[5]. Collection Czechoslov, *Chem Commun*, 1960, **35**, 3357-3363

[6]. Fresenius, *J. Anal. Chem*, 1993, 473-474

[7]. J. R. Crompton, *Determination of Anions*, Springer, 1995

[8]. Steven W. Boese, Vernon S. Archer, *Analytical Chemistry*, 1977, **49** (3), 479-484

[9]. Võ Diệp Thanh Thủy, *Luận án thạc sĩ*, Nghiên cứu xác định Nitrat trong nước và trong thực phẩm bằng phương pháp cực phổ xung vi phân dưới dạng Nitrophenoldisulfonic, Đại học Khoa học Tự nhiên Tp. Hồ Chí Minh, 1998

[10]. Xuekun Xing, Daniel A. Scherson, American Chemical Society, 1987, 59, 962-964

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH GIÁN TIẾP NITRITE DƯỚI DẠNG DIPHENYLNITROSAMINE BẰNG PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ XUNG VI PHÂN

DETERMINATION OF NITRITE AS DIPHENYLNITROSAMINE USING DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY

Nguyễn Phước Thành, Nguyễn Bá Hoài Anh, Trần Quốc Bảo, Võ Diệp Thanh Thủy
Bộ môn Hóa Phân tích - Khoa Hóa - Trường ĐH Khoa học Tự nhiên Tp. HCM

Abstract: *Ion Nitrite reacts with diphenylamine to form uncarcinogenic Diphenylnitrosamine. The latter is an electroactive substance having peak potential at -0.57 Volt in HCl background solution at pH 1.6. Detective limit of this method is 1 µg/L. In this article, we apply this method to analyse ion Nitrite in water and canned food.*

Trong số các phụ gia thực phẩm hiện đang được sử dụng, Nitrite giúp thực phẩm chế biến có màu sắc tươi hồng, sát khuẩn[1] ... Nhưng theo điều tra y học, Nitrite có tác dụng phụ ảnh hưởng đến sức khỏe người tiêu dùng: ở nồng độ lớn, Nitrite gây ngộ độc cấp tính; khi đi vào cơ thể con người qua đường tiêu hóa, Nitrite tác dụng với các amine có trong dạ dày tạo thành các hợp chất Nitrosamine mà đa số, theo thống kê, có khả năng gây ung thư. Hiện nay ở Việt Nam cũng như trên thế giới đã có nhiều phương pháp xác định Nitrite như sắc ký khí, sắc ký anion[2], huỳnh quang[3], dòng chảy[4], đường dòng thế[4], biosensor[5].... trong đó thông dụng nhất là phương pháp trắc quang diazo hóa[2,6]. Nhìn chung, các phương pháp này sử dụng những hóa chất rất độc hại (phức màu diazo), đắt tiền (sắc ký).

Để đa dạng hóa phương pháp xác định Nitrite, chúng tôi tiến hành chuyển hóa định lượng Nitrite thành hợp chất Nitrosamine thông qua phản ứng nitroso hóa Amine bậc 2. Phân tích định lượng hợp chất tạo thành bằng cực phổ xung vi phân.

PHẢN ỨNG NITROSO HÓA

Theo nghiên cứu y học, Diphenylnitrosamine (DPN) là một trong số rất ít hợp chất Nitroso không có độc tính ung thư nên chúng tôi chọn Diphenylamine (DPA) làm thuốc thử cho phản ứng Nitroso hóa. Diphenylnitrosamine tạo thành có hoạt tính điện cực, thế bán sóng $E_{1/2} = -0.52V$[3].

$$NO_2^- + H^+ \equiv\equiv\equiv NO + OH$$

$$(C_6H_5)_2NH + NO^+ \rightarrow (C_6H_5)_2N\text{-}N{=}O + H$$

Diphenylamine *Diphenylnitrosamine*

Tiến hành ghi đo đường dòng thế của phản ứng khử Diphenylnitrosamine trên điện cực giọt Hg sử dụng phương pháp cực phổ xung vi phân.

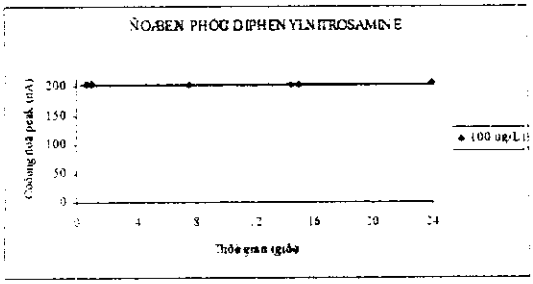
HÓA CHẤT – DỤNG CỤ

Tất cả hóa chất sử dụng là loại tinh khiết phân tích. Dung dịch Nitrite gốc 1000 mg/L được pha từ $NaNO_2$. Dung dịch DPA 2.5 10^{-3}M pha trong Methanol 40%. Dung dịch HCl 0.5N. Khí Ar 99.99% dùng đuổi Oxy ra khỏi dung dịch trước khi ghi đo.

Máy cực phổ Princeton Apply Research 174A sử dụng điện cực giọt Hg rơi; Recorder Hewlett Package 1044A; Điện cực so sánh Ag/AgCl,HCl(1M); Chu kỳ giọt Hg $t_{step} = 0.5s$; Biên độ xung $\Delta E = 50$ mV; Tốc độ quét thế R = 5 mV/s; Vùng thế quét: -0.35 _ -0.70 Volt.

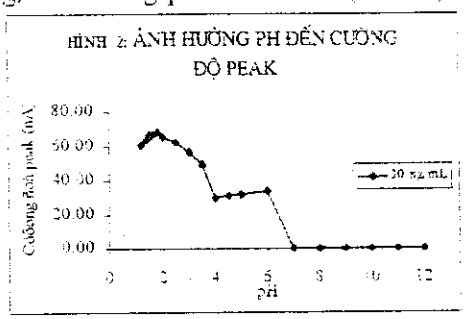
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phương pháp xác định Nitrite có độ đúng và độ chính xác phụ thuộc vào độ bền của hợp chất DPN. Theo kết quả trong hình 1, DPN rất bền trong môi trường acid, sau 24 giờ cường độ peak thu được vẫn không thay đổi.



Hình 1: Độ bền hợp chất Diphenyl-nitrosamine (Nitrite 100µg/L, R : 5 mV/s, pH:1.6, ΔE : 50mV/s)

Môi trường ảnh hưởng rất mạnh đến cường độ peak vì phản ứng Nitroso hóa chỉ xảy ra trong môi trường acid, đồng thời phản ứng khử trên bề mặt điện cực Hg của DPN cũng có sự tham gia của ion H^+. Khảo sát cường độ peak của dung dịch Nitrite 50 µg/L ở những pH khác nhau (hình 2) cho I_{PEAK} cao nhất trong khoảng pH = 1.4 - 2.0.



Hình 2: Sự thay đổi cường độ peak theo pH (Nitrite 30µg/L, R: 5mV/s, ΔE : 50mV; nền HCl)

Từ kết quả trình bày trong hình 2, cường độ peak giảm dần khi tăng pH và hầu như không đổi trong khoảng pH = 4 - 6. Kết quả trên phù hợp với nhận định của R. Sammuelsson và H. Lund[7,8]. Hai ông cho rằng phản ứng điện cực của DPN trong môi trường pH thấp khác hẳn trong môi trường pH cao. Để khẳng định, chúng tôi tiến hành xác định số điện tử tham gia phản ứng điện cực.

Phương trình Nernst: $E = E^0 + (0.059/n)\lg[(I-I_{gh})/I]$. Dựa vào giản đồ E theo $\lg[(I-I_{gh})/I]$ để xác định hệ số góc, tương ứng với 0.059/n và suy ra số điện tử n tham gia phản ứng.

pH	HỆ SỐ GÓC	HỆ SỐ TƯƠNG QUAN r
1.2	0.0293	0.997
1.5	0.0242	0.998
5.0	0.0460	0.996

Trong cả ba trường hợp, hệ số góc luôn nhỏ hơn 0.059 nên số điện tử tham gia phản ứng phải lớn hơn 1. Ở pH = 1.5, hệ số góc bằng 1/2 so với trường hợp pH = 5.0. Chúng tôi kết luận rằng ở pH < 4 và pH > 4, số điện tử tham gia phản ứng điện cực tương ứng là 4 và 2. Cơ chế phản ứng điện cực như sau:

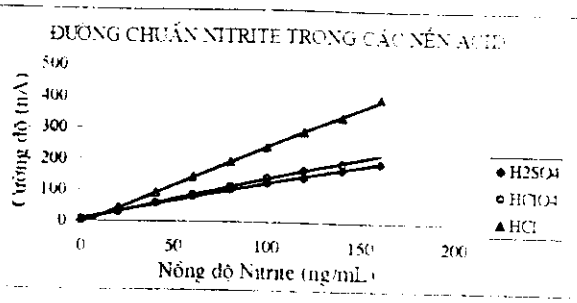
Môi trường pH < 4: $RR'N{-}N{=}OH^+ + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow RR'N{-}NH_3^+ + H_2O$

Môi trường pH > 4: $2RR'N{-}N{=}O + 4e^- + 3H_2O \longrightarrow 2RR'NH + N_2O + 4OH^-$

Ở môi trường pH ≥ 4, phản ứng điện cực không có sự tham gia của ion H^+ nên cường độ peak không đổi theo pH. Ngược lại, ở pH < 4, DPN khử ở dạng proton hóa và có sự tham gia của ion H^+ nên cường độ peak giảm khi pH tăng.

Trong môi trường pH ≥ 7, nồng độ ion H^+ không đủ lớn để xảy ra phản ứng Nitroso hóa nên không tạo thành DPN, không xuất hiện peak.

Khảo sát trên 3 dung dịch khác nhau, HCl là loại nền tốt nhất, có độ nhạy cao gấp đôi so với nền H_2SO_4 và $HClO_4$. (hình 3)



Hình 3: Cường độ peak Nitrite trong các loại nền acid khác nhau

Giới hạn xác định được tính theo công thức:

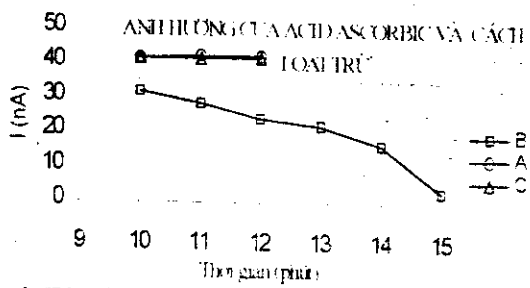
$$LOD = kS_n \qquad \text{(theo IUPAC, k = 3)}$$

Với số thí nghiệm n = 11, giới hạn phát hiện của phương pháp là 1.06 µg/L. Giới hạn phát hiện này cao hơn một số phương pháp hiện đang được sử dụng như phương pháp sắc ký, biosensor..., tương đương với phương pháp trắc quang diazo hóa sử dụng thuốc thử Griess.

YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG

Khảo sát ảnh hưởng của NO_3^- đối với dung dịch Nitrite 100 µg/L và 1 mg/L, cường độ peak vẫn không thay đổi khi tỷ lệ mol Nitrate/Nitrite lên đến 10000 lần. Như vậy, ion này không gây cản trở.

Ion Pb^{2+} ảnh hưởng đến cường độ peak vì E_{PEAK} của Pb^{2+} là -0.43 Volt (SCE) rất gần với peak của DPN. Nồng độ Pb^{2+} càng cao, cường độ peak thu được càng giảm. Với nồng độ Nitrite 100 µg/L, cường độ peak giảm 17% khi tỷ lệ mol Pb^{2+}/Nitrite bằng 200/1. Trong thực tế, hàm lượng Pb^{2+} thường rất nhỏ, giới hạn cho phép trong thực phẩm đóng hộp là 2 mg/L[11], do đó có thể bỏ qua yếu tố ảnh hưởng này.



Hình 4: Ảnh hưởng của Acid Ascorbic và cách loại trừ. *Nitrite 30 µg L* (A: Không có Acid Ascorbic; B: Có Acid Ascorbic; C: Loại trừ Acid Ascorbic bằng Fe^{3+})

Acid Ascorbic (và Sodium Ascorbate) thường được dùng làm chất chống oxy hóa trong thịt chế biến. Trong môi trường acid, Acid Ascorbic có tính khử (E = +0.18V/SHE) phản ứng với DPN có tính oxy hóa làm cường độ peak giảm, đôi khi triệt tiêu (hình 4). Loại trừ hoàn toàn Acid Ascorbic bằng Fe^{3+} nhưng dư lượng Fe^{3+} không được vượt quá $5\ 10^{-4}$M. Nếu vượt quá nồng độ này, Fe^{3+} sẽ oxy hóa thuốc thử DPA thành Diphenylbenzidine màu tím, dẫn đến hàm lượng DPA không đủ để phản ứng hết với với Nitrite làm sai lệch kết quả. Chúng tôi tiến hành loại Acid Ascorbic và Fe^{3+} dư bằng cách tạo kết tủa $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ cộng kết với $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ và lọc bỏ trong quá trình khử tạp, kết quả thu được mỹ mãn (hình 4).

Phương pháp này có khoảng tuyến tính rất rộng, từ 5 µg/L đến 10 mg/L. Thông thường, do giới hạn cho phép của Nitrite trong thực phẩm là 150 mg/L nên đường chuẩn sử dụng trong khoảng 5 - 200 µg/L, hệ số tương quan r đạt trên 0.999.

Ứng dụng phương pháp này cho đối tượng nước sông Cửu Long, nước tinh khiết đóng chai và thịt hộp Hạ Long.

Quy trình phân tích: Cân chính xác 5g mẫu thực phẩm đã đồng nhất hóa, khử tạp bằng 5 mL dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$ 15%, 5mL $Zn(CH_3COO)_2$ 30% và định mức đến 100 mL. Tiến hành lọc. Lấy một thể tích chính xác 10 mL dung dịch lọc, thêm 5 mL HCl 0.5N, 2.5 mL DPA 2.5 10^{-3} M, định mức đến 50 mL và tiến hành ghi cường độ peak. Nếu trong mẫu có Acid Ascorbic, tiến hành loại Acid Ascorbic bằng dung dịch Fe^{3+} trước khi khử tạp. Với mẫu nước, tiến hành lọc và phân tích với thể tích mẫu 30mL. Các mẫu được tiến hành phân tích song song bằng phương pháp trắc quang diazo hóa sử dụng thuốc thử Griess (α - Napthylamine, Sulfosalicylic Acid).

MẪU	PHƯƠNG PHÁP SO MÀU			PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ		
	$C_{NITRITE}$ (mg/L)	Độ lệch chuẩn S_{10}	Hiệu suất thu hồi	$C_{NITRITE}$ (mg/L)	Độ lệch chuẩn S_{10}	Hiệu suất thu hồi
Nước sông Cửu Long	16.83 ± 4.70			14.71 ± 7.83		
Nước tinh khiết Baron's	5.25 ± 4.13	6.14		6.98 ± 3.64	5.41	
Paté Hạ Long	0.76 ± 0.28	0.126		0.75 ± 0.22	0.099	
Paté Hạ Long(*)	3.72 ± 0.26	0.117	0.99	3.97 ± 0.20	0.090	1.07

(*): Mẫu có thêm 3mg/L Nitrite

Sử dụng chuẩn Fischer để so sánh phương sai của hai phương pháp, với mẫu Paté Hạ Long, $F_{tn} = 1.29 < F_{0.95,10,10} = 2.98$, kết quả của hai phương pháp tương đương nhau.

KẾT LUẬN

Phương pháp cực phổ xung vi phân cho kết quả ổn định, khoảng tuyến tính rộng, có thể định lượng Nitrite đến 5 µg/L, hiệu suất thu hồi cao, tương đương với kết quả phương pháp trắc quang diazo hóa, có tính chất ưu việt hơn là có thể xác định ngay trên các mẫu nước vẫn đục hay có màu và không sử dụng những hóa chất có độc tính gây ung thư nhưng đòi hỏi nhiều thời gian phân tích.

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

[1]. Bùi Thị Như Thuận, Phạm Văn Sổ, *Kiểm nghiệm lương thực - thực phẩm*, 1991

[2]. J. R. Crompton, *Determination of Anions*, Springer, 1996

[3]. Robert D. Cox, *Anal. Chem.* 1980, **52**, 332-335

[4]. S. Constant M. G. Van Den Berg, Hong Li, *Analytical Chimica Acta*, 1988, **212**, 31-41

[5]. S. Mesaros, A. Brunova, A. Mesarosova, *Chem. Papers*, 1998, **52** (3), 156-158

[6]. Fundamentals of Organic Chemistry, 1992, 851

[7]. Henning Lund, *Acta Chemica Scandinavia*, 1957, **11**, 990-996

[8]. Robert Samuelsson, *Doctoral Thesis*, The use of polarographic techniques for the determination of N-Nitrosamine, Umeô - Sweden, 1983

[9]. Trần Quốc Bảo, *Luận án Thạc sĩ*, Nghiên cứu xác định gián tiếp Nitrite trong nước và thực phẩm bằng phương pháp cực phổ xung vi phân, ĐH Khoa học Tự nhiên Tp. HCM, 2000

NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM HIỆU ỨNG VON-AMPE HOÀ TAN HẤP PHỤ CATÔT TRONG HỆ DUNG DỊCH CHỨA Co^{2+}, NO_2^-, N-NITROSDIPHENYLAMIN (N-NODPA) VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG NÓ TRONG PHÂN TÍCH

STUDY ON CHARACTERISTICS OF THE CATHODIC ADSORPTION STRIPPING VOLTAMMETRIC EFFECT IN SOLUTIONS CONTAINING Co^{2+}, NO_2^-, N-NITROSODIPHENYLAMINE AND POSSIBILITY OF APPLICATION IN ANALYSIS.

Nguyễn Tống Hoàng Oanh, Đỗ Ngọc Khuê, Trần Văn Chung
Trung tâm KHKT&CNQS

Voltammetry

SUMMARY

Study on the polarographic catalytical current of Co^{2+} ion in ammoniacal buffer solutions containing N-nitrosodiphenylamine(N-NODPA) and NO_2^- was carried out by classic polarographic method with dropping mercury electrode.

In this paper we report the resuls of properties of adsorptive stripping voltammetric effect in this solution in the condition square wave voltammetry with hanging mercury drop electrode and use in determining nanogram quantities NODPA in nitrocellulose materrials.

1. MỞ ĐẦU:

Dòng xúc tác cực phổ trong hệ dung dịch Co^{2+}-NO_2^-- NODPA đã được nghiên cứu bằng phương pháp cực phổ cổ điển sử dụng điện cực thuỷ ngân nhỏ giọt (MDE) [1]. Trong công trình [1] đã chỉ rõ khả năng tạo phức trung gian hoạt tính xúc tác giữa Co^{2+} với NO_2^- và NODPA, tuy nhiên về khả năng hấp phụ của phức này trên điện cực thuỷ ngân cũng như tính chất của dòng von-ampe trong điều kiện cực phổ sóng vuông sử dụng điện cực tĩnh giọt treo (HMDE) chưa được đề cập tới.

Trong bài báo này, chúng tôi sẽ giới thiệu kết quả nghiên cứu về đặc điểm hiệu ứng von-ampe hoà tan hấp phụ catôt trong hệ dung dịch trên trong điều kiện cực phổ sóng vuông sử dụng điện cực HMDE và khả năng ứng dụng nó để xác định vi lượng NODPA trong vật liệu gốc Nitroxellulose.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM:

2.1. Thiết bị hoá chất dùng cho nghiên cứu:

- Để nghiên cứu đã sử dụng thiết bị cực phổ đa năng Model 394 do hãng EG&G (Mỹ) chế tạo.
- Bình điện phân với hai điện cực:

1. Điện cực chỉ thị có thể làm việc ở 2 chế độ: nhỏ giọt (HDE) hoặc giọt treo (HMDE)
2. Điện cực so sánh là điện cực calomen bão hoà.

- Điều kiện đo:
+ Tốc độ quét thế mặc định VE = 2mV/s
+ Tần số xoay chiều mặc định ω = 100Hz
+ Biên độ điện áp mặc định 20mV
+ Vùng thế đo: -0,3V ÷ -2V.
+ Thời gian thổi khí nitơ sạch: 2 phút

Dung dịch nền:

0,1M NH_4OH+0,1M NH_4Cl+15%CH_3OH + 5.10^{-2}M $NaNO_2$+5.10^{-4}M Co^{2+}

Các hoá chất dùng cho nghiên cứu: NH_4OH, NH_4Cl, $NaNO_2$, $CoCl_2$, NODPA, CH_3OH, C_2H_5OH đều có độ sạch dùng cho phân tích

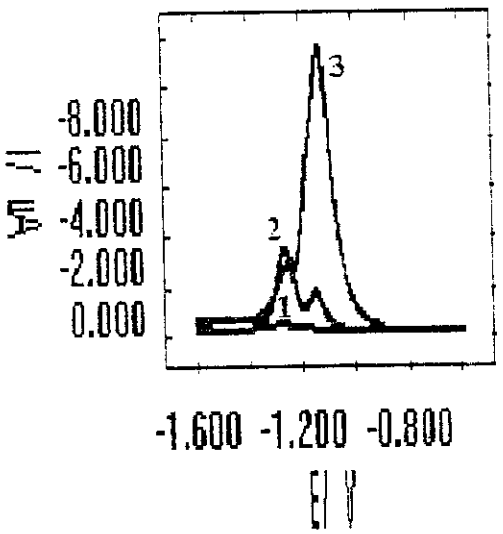
2.2. Phương pháp nghiên cứu:

Phương pháp von-ampe hoà tan hấp phụ catôt trong trường hợp hệ Co^{2+} - NO_2^- - NODPA được thực hiện theo 2 giai đoạn:

Giai đoạn 1: là giai đoạn làm giàu bằng con đường hấp phụ điện hoá phức [Co^{2+} - NO_2^- - NODPA] lên bề mặt điện cực HMDE tại thế nhất định (từ -0,7V đến -1,0V)

Giai đoạn 2: Đo dòng hoà tan hấp phụ catôt = phương pháp von-ampe. Cực đại đường cong von-ampe hoà tan hấp phụ catôt $i_{\lambda dCSV}^{max}$ hệ Co^{2+} - NO_2^- - NODPA xuất hiện tại E = -1,15V

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN:



Hình 1. Đường cong von ampe hoà tan hấp phụ ca tốt sóng vuông của hệ Co^{2+}- NO_2^-- NODPA sử dụng điện cực HMDE.

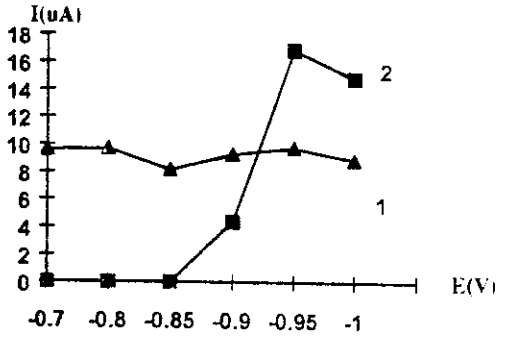
(1). Nền đệm amoni+Co^{2+} (5.10^{-4}M)+ NO_2^- (5.10^{-2}M)

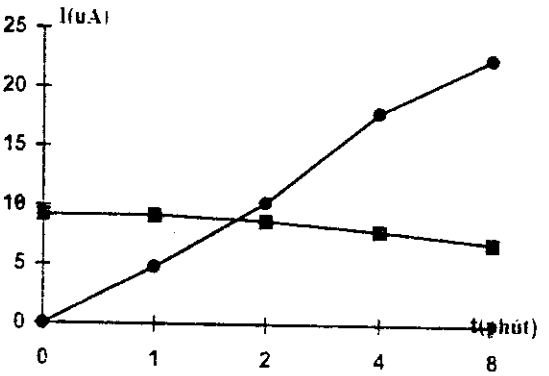
(2). Nền đệm amoni+Co^{2+}(5.10^{-4}M)+NO_2^-(5.10^{-2}M) + NODPA(5.10^{-8}M), không tích luỹ

(3). Nền đệm amoni+Co^{2+}(5.10^{-4}M)+NO_2^-(5.10^{-2}M) + NODPA(5.10^{-8}M), tích luỹ 2 phút

Trên hình 1 là phổ sóng vuông ghi trên điện cực HMDE của dung dịch đệm amoni pH = 9,2 chứa 15%CH_3OH + 5.10^{-4}M Co^{2+}+5.10^{-2}M $NaNO_2$ (đường 1) Cũng hệ trên khi có 5.10^{-8}M NODPA trong điều kiện phân cực catôt không có sự tích luỹ trước ở -0,9V (đường 2) và hệ đó có 5.10^{-8}M NODPA tích luỹ 2 phút (đường 3). Từ hình 1 ta nhận thấy ngay cả khi chưa có sự tích luỹ trước bằng phương pháp SWP đã có thể ghi được dòng xúc tác với cực đại tại E = -1,15V của hệ Co^{2+} - NO_2^- chứa 5.10^{-8}M NODAP. Như vậy là so với độ nhạy xác định NODPA bằng

phương pháp cực phổ thường [1] (C^{NP}_{min} = 3.10^{-6}M NODPA) thì độ nhạy xác định NODPA bằng phương pháp cực phổ sóng vuông sử dụng điện cực HMDE (C^{SWP}_{min} = 5.10^{-8}M NODPA) cao hơn hàng trăm lần. Dòng xúc tác của hệ trên càng tăng lên gấp bội nếu ta tăng thời gian tiếp xúc của điện cực với dung dịch tại một giá trị thế nhất định trong vùng thế (-0,7V → -1,0V) trước khi phân cực catôt (đường 3). Sự biến đổi đại lượng dòng i_k vào giá trị thế (E_{Acc}) và thời gian tích lũy (t_{Acc}) được trình bày trên hình 2 và 3.





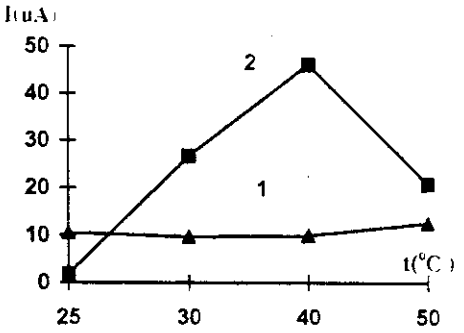
Hình 2. Ảnh hưởng của thế tích luỹ E_{Acc} tới các giá trị i_d (1) và $i^{k}_{Acc=0}$ (2)

Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian tích luỹ (t_{Acc}) tới các giá trị i_d (1) và $i^{k}_{Acc=0}$ (2)

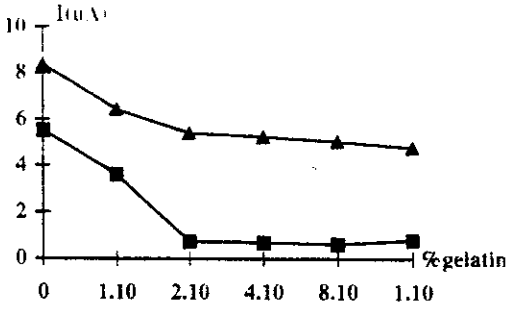
0,1M đệm NH_4(pH=9,2)+5.10^{-2}M $NaNO_2$+5.10^{-4}M Co^{2+}+1.10^{-10}M NODPA:
E_{Acc} = -0,9V

Từ hình 2 ta nhận thấy quá trình làm giàu điện hoá đối với phức hoạt tính xúc tác hệ Co^{2+}-NO_2^--NODPA chỉ bắt đầu xảy ra ở giá trị thế E =-0,9V và tăng dần lên khi tiếp tục tăng giá trị E_{Acc} về phía âm. Tuy nhiên để nghiên cứu chúng tôi chỉ chọn thế tích luỹ E_{Acc}. Tuy nhiên để nghiên cứu chúng tôi chỉ chọn thế tích luỹ E_{Acc}=-0,95V vì trong trường hợp này $i^{k}_{Acc=0}$ có giá trị lớn đồng thời phổ có độ phân giải cao.Trong khi đó dòng von-ampe tương ứng với sự khử khuyếch tán của bản thân Co^{2+}(Ep = -1,28V) lại rất ít ảnh hưởng của sự biến đổi các giá trị E_{Acc} và t_{Acc}. Các hiện tượng quan sát được trên hình 2 và 3 cho phép chúng ta một lần nữa khẳng định sự khác nhau về bản chất của dòng $i^{k}_{Acc=0}$ (Ep=-1,15V) và i_d (Ep = -1,28V) trong hệ Co^{2+}-NO_2^-- NODPA. Sự tăng dòng i_k khi tăng thời gian tiếp xúc của điện cực với dung dịch tại 1 giá trị thế nhất định trước khi phân cực cho ta thấy, đó là kết quả của 1 quá trình tích luỹ làm giàu hợp chất hoạt tính xúc tác trên điện cực. Nói cách khác, phức [Co^{2+} - NO_2^-- NODPA] ngoài hoạt tính xúc tác nó còn có hoạt tính hấp phụ điện hoá và quá trình hấp phụ điện hoá này đã cho phép thực hiện việc tích luỹ làm giàu NODPA trên điện cực trước khi ghi đường cong von-ampe bằng phương pháp phân cực catôt thông thường; Có nghĩa là cho phép thực hiện kỹ thuật von-ampe hoà tan hấp phụ catôt.

Bản chất hấp phụ của dòng i_k đã được chứng minh qua thí nghiệm nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ dung dịch và chất hoạt động bề mặt (hình 4, 5)



Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới dòng i_d (1) và $i^k_{Ads\,V}$ (2)



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ chất hoạt động bề mặt tới dòng i_d (1)và $i^k_{Ads\,V}$ (2)

0,1M đệm NH_4(pH=9,2)+5.10^{-2}M $NaNO_2$+5.10^{-4}M Co^{2+}+1.10^{-10}M NODPA:

t_{Acc} = 1 ph ; E_{Acc}= -0,9V

Từ hình 4 ta có nhận xét rằng khác với các dòng cực phổ có bản chất hấp phụ thông thường sự tăng nhiệt độ dung dịch lúc đầu đã dẫn đến sự tăng mạnh dòng i_k và sau đó khi $t^0 > 40^0C$ mới bắt đầu giảm nhưng cũng không giảm đến hết ngay cả khi $t^0 > 50^0C$.

Nguyên nhân của hiện tượng này chính là tác động hai mặt của yếu tố nhiệt độ tới quá trình điện cực phức tạp của hệ Co^{2+} - NO_2^- - NODPA. Đây là phản ứng vừa có tính xúc tác vừa có tính hấp phụ. Tăng nhiệt độ dẫn đến làm giảm khả năng hấp phụ của phức hoạt tính xúc tác nhưng đồng thời lại làm tăng mạnh tốc độ phản ứng xúc tác. Vì vậy dù t^o dung dịch tăng cao (>50^oC) nhưng dòng i_k không bị triệt tiêu hoàn toàn như dòng hấp phụ thông thường. Chính vì vậy dòng von-ampe trong trường hợp hệ Co^{2+} - NO_2^- - NODPA có thể gọi với tên chính xác hơn là dòng xúc tác von-ampe hoà tan hấp phụ catôt ($i^k_{Ads\,V}$).

Kết quả nghiên cứu trên đã làm sáng tỏ thêm đặc tính bề mặt của phản ứng xúc tác trong hệ Co^{2+} - NO_2^- - NODPA. Cơ chế phản ứng điện cực đã nêu trong [3] trong điều kiện này có thể mô tả như sau: Trong hệ dung dịch có nồng độ NO_2^- cao (C_{NO2}=5.10^{-2}M) và $C_{Co^{2+}}$=5.10^{-4}M luôn tồn tại lượng phức $Co(NO_2)^+$ nhất định, phức này ngoài khả năng tham gia vào phản ứng xúc tác điện cực theo cơ chế đã nêu trong [3] còn có khả năng hấp phụ trên điện cực thuỷ ngân ở vùng thế âm (-0,7V; -1.0V) tuy khả năng này rất hạn chế. Sự có mặt của ligan hữu cơ có tính hấp phụ như NODPA và việc hình thành phức dạng [Co^{2+} - NO_2^--L] [1] đã làm tăng khả năng hấp phụ từ dung dịch của phức hoạt tính xúc tác đa thành phần [Co^{2+}-NO_2^--L] trên điện cực thuỷ ngân. Tuy nhiên, quá trình hấp phụ này mang tính điện hoá vì chỉ xảy ra trong vùng thế điện cực nhất định (-0,7V÷1.0V). Ở vùng thế dương hơn sự hấp phụ phức [Co^{2+} - NO_2^- - L] đã không xảy ra.

Có thể nói, bản chất phản ứng xúc tác hệ Co^{2+} - NO_2^- - NODPA trong điều kiện phương pháp von-ampe hoà tan vẫn không thay đổi mà chỉ có sự thay đổi về lượng phức hoạt tính xúc tác tham gia vào phản ứng điện cực. Trong trường hợp này sự làm giàu phức hoạt tính xúc tác trên điện cực bằng con đường hấp phụ điện hoá là nguyên nhân chính dẫn đến sự tăng độ nhạy xác định NODPA bằng phương pháp

von-ampe hoà tan.

Giữa đại lượng i^{k}_{AdCSV} với nồng độ NODPA có mối quan hệ tuyến tính trong vùng $1.10^{-10} \div 1.10^{-8}$M NODPA. Điều đó cho thấy, bằng việc ứng dụng tính chất hấp phụ điện hoá của phức Co^{2+} với NO_2^- và NODPA trong kỹ thuật von-ampe hoà tan có thể nâng cao độ nhạy xác định NODPA lên hàng vạn lần so với phương pháp cực phổ cổ điển. Đây là cơ sở để hoàn thiện quy trình xác định hàm lượng nhỏ N-nitrosodiphenylamin trong vật liệu gốc nitroxenlulo chuyên dụng bằng phương pháp von-ampe hoà tan. Quy trình phân tích có độ chọn lọc cao vì loại bỏ được ảnh hưởng của các dẫn xuất khác của diphenylamin cũng như một số phụ gia khác thường có trong thành phần vật liệu gốc nitrocenlulo.

4. KẾT LUẬN

Lần đầu tiên đã phát hiện và nghiên cứu các đặc trưng của dòng von-ampe hoà tan hấp phụ catôt sóng vuông trong dung dịch chứa Co^{2+}, NO_2^- và NODPA trên điện cực giọt treo (HMDE).

Đã chứng minh rằng trên cơ sở sử dụng hiệu ứng hấp phụ điện hoá của phức Co^{2+} với NO_2^- và NODPA có thể nâng cao đáng kể độ nhạy khi xác định NODPA bằng phương pháp von-ampe hoà tan.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Nguyễn Thu Nga

Nghiên cứu hiệu ứng xúc tác cực phổ của một số dung dịch chứa phức của Co(II) và khả năng ứng dụng chúng trong phân tích. Luận án PTS Hoá học, ĐHSP Hà Nội 11-1995.

[2]. Nguyễn Thu Nga, Đỗ Ngọc Khuê, Trần Văn Chung

Sóng xúc tác cực phổ trong hệ chứa phối tử hoạt hoá là các hợp chất nitroso

Tạp chí hoá học T32 số 3, tr (17÷21) 1994.

[3]. Đỗ Ngọc Khuê

Dòng xúc tác cực phổ trong hệ kim loại (1) - chất ôxi hoá - kim loại (2) và ứng dụng trong phân tích.

Luận án tiến sĩ hoá học MGU, Matxcova 1989.

Lời cam đoan: Tôi xin cam đoan công trình này là của chúng tôi lần đầu tiên được công bố.

Tác giả:
- Nguyễn Tống Hoàng Oanh
- Đỗ Ngọc Khuê
- Trần Văn Chung

XÁC ĐỊNH TÍNH CHẤT CỦA POLYANILIN CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ

Determination of some properties of elecctrodeposited PANi

Lê Xuân Quế, Phạm Đình Đạo, Đỗ Trà Hương*, Nguyễn Hữu Tình**
Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Hà nội, *ĐHSP Thái nguyên, **ITIMS

Tóm tắt : *Polyanilin (PANi) được chế tạo bằng phương pháp kết tủa điện hoá trong dung dịch axit sunphuric ở dòng điện anôt không đổi. PANi được ôxy hoá ngay trong quá trình chế tạo. Qúa trình oxy hoá được xác định bằng phương pháp von ampe vòng đa chu kỳ. Một số tính chất hoá lý của PANi chế tạo theo phương pháp nêu trên được xác định và giới thiệu. Các tính chất này cho phép nghiên cứu sử dụng PANi làm phụ gia cho điện cực âm của pin nạp Ni-MH.*

Abstract : *PANi has been prepared using electrochemical deposition method in acid H_2SO_4 solution at constant applied anodic currents (galvanostatique). PANi has been also oxidized at the same time when it was prepared. The oxidation of PANi was studied using cyclic voltammetry. Redox peaks can be evidently observed on the voltammograms of PANi. Some principal physicochemical properties of PANi, prepared above, were determined and presented. With those properties, PANi can be used as polymer additives for negative electrode in rechargeable Ni-MH batteries.*

Giới thiệu

Trong nhiều năm qua polyme dẫn luôn là đối tượng được quan tâm nghiên cứu phát triển bởi tính chất ưu việt của nó mà vật dẫn kim loại không có được. Trong số polyme dẫn được nghiên cứu nhiều nhất có polyanilin PANi [1]. Khả năng được pha tạp, bị oxy hoá của PANi tạo điều kiện cấy các phân tử hữu cơ, làm thay đổi cấu trúc của màng, làm xuất hiện nhiều tính chất mới có ý nghĩa ứng dụng cao. Ngoài nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực điện tử, tin học, polyme dẫn còn được nghiên cứu chế tạo thành công nhiều loại sensor, lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn có khả năng ức chế tự thân quá trình anôt [1-5].

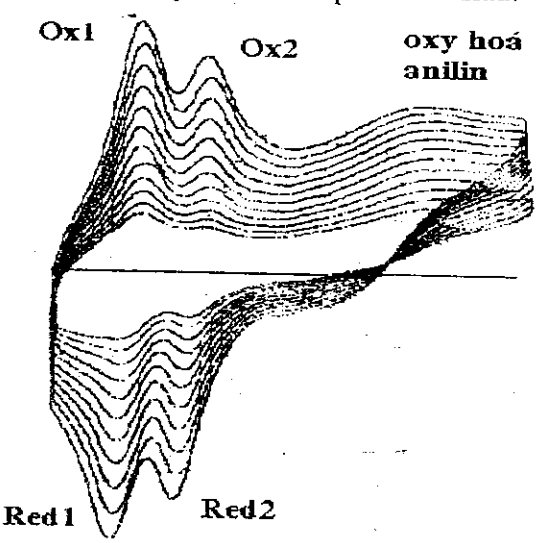
PANi có thể được chế tạo bằng phương pháp điện hoá hoặc hoá học. Khả năng kết tủa (polyme hoá) màng PANi trực tiếp trên bề mặt vật dẫn là ưu điểm của phương pháp điện hoá. Ngoài ra có thể pha tạp màng PANi trực tiếp bằng phương pháp phân cực điện hoá trong dung dịch có chứa ion thích hợp, và với độ dẫn điện cao, PANi được quan tâm nghiên cứu chế tạo trực tiếp trên các nền vật dẫn khác nhau, tạo ra khả năng ứng dụng đa dạng trong các lĩnh vực điện tử, tin học, hoá phân tích, bảo vệ môi trường. Phương pháp điện hoá cho phép oxy hoá trực tiếp - có thể được coi là một hình thức pha tạp điện hoá trực tiếp - đồng thời với quá trình chế tạo PANi. Màng PANi tạo được có khả năng chống ăn mòn [6].

Do khả năng dễ dàng được pha tạp - oxy hoá, PANi chế tạo được có nhiều tính chất khác nhau. Do vậy việc xác định các tính chất của PANi chế tạo được là nhu cầu cần thiết trong quá trình nghiên cứu ứng dụng rộng rãi PANi. Bài báo này giới thiệu đặc điểm oxy hoá và kết quả xác định một số tính chất hoá lý của PANi được chế tạo và oxy hoá bằng phương pháp điện hoá trong dung dịch axít sunphuric.

Tạo màng PANi bằng phương pháp điện hoá

PANi được nghiên cứu chế tạo trong dung dịch axít sunphuric trên điện cực thép CT3, thép không gỉ, Pt [6]. Có hai dạng sản phẩm : dạng màng bám dính tốt trên điện cực và dạng bột có thể phân tán trong dung dịch hoặc lắng đọng xuống đáy bình đo. Dạng màng PANi mạ trên bề mặt kim loại thường được kết tủa ở mật độ dòng thấp. Màng PANi chế tạo bằng kết tủa điện hoá có độ bám dính cao, có màu sắc thay đổi tuỳ theo bản chất và mức độ oxy hoá. Màng có thể đạt đến chiều dầy nhiều µm. Sản phẩm dạng bột xuất hiện khi quá trình kết tủa điện hoá xảy ra ở mật độ dòng cao. Điều này tương tự như tính chất bị 'cháy' của lớp mạ kim loại thông thường khi mật độ dòng mạ lớn. Bột PANi chế tạo bằng điện hoá thường có màu xanh thẫm hoặc xanh đen, mịn và không tan trong nước ở các pH khác nhau.

Phổ von - ampe vòng quá trình polyme hoá điện hoá anilin trong dung dịch axít sunphuric được giới thiệu trong hình 1. Quá trình tăng của các pic oxy hoá có thể được giải thích như sau : theo thời gian kết tủa (số vòng quét), chiều dầy màng PANi tăng lên, lượng vật chất tham gia phản ứng cũng tăng lên, và làm tăng dòng rõ rệt. Có hai pic oxy hoá và hai pic khử tương ứng, có dạng đối xứng qua trục x. Pic ở vùng anôt, trong khoảng 700-800mV, tương ứng với quá trình polyme hoá - oxy hoá anilin, có thể gồm đồng thời cả phản ứng oxy hoá PANi [7]. Quá trình oxy hoá tạo ra sản phẩm dạng polaron và bipolaron, làm tăng khả năng dẫn điện của PANi [1].



Hình 1. Phổ vôn-ampe vòng PANi trong axít sunphuric. 350- 950mV/SCE, 50mV/s.
Hai pic oxy hoá Ox1 và Ox2, hai pic khử tương ứng Red1 và Red2.

Một số đặc điểm quá trình oxy hoá khử PANi

Trong quá trình polyme hoá anilin ở điều kiện cho trước, trên đường phân cực vòng có hai pic anôt và hai pic catôt trong vùng thế từ 350 đến 700mV, tạo thành hai cặp pic redox. Có thể xác định thế pic tương ứng (bảng 1.) và giá trị dòng pic cho mỗi chu kỳ (bảng 2.) [6].

Khi số chu kỳ phân cực tăng lên, độ dầy của màng PANi tăng, điện thế cặp pic anôt - catôt tách xa nhau, các pic dòng **P** tương ứng cũng tăng giảm không đều. Sau 80 chu kỳ, cặp pic dòng $\mathbf{P_{ox1}}$- $\mathbf{P_{re1}}$ chênh lệch điện thế đến 100mV, chênh lệch dòng là 14,2mA/cm^2 và cặp $\mathbf{P_{ox2}}$- $\mathbf{P_{re2}}$ có độ lệch điện thế đến 200mV, dòng là 5,4mA/cm^2. Khi màng càng dầy, độ trễ càng cao và sự dịch chuyển pic (cả thế và dòng) càng lớn. Với sự chênh lệch này có thể coi quá trình oxy hoá khử PANi là bất thuận nghịch. Nguyên nhân của sự chuyển dịch thế và dòng pic trên đây có thể được giả thích bằng sự trễ (relaxation) của quá trình chuyển tải điện tích và chuyển tải các chất tham gia phản ứng trong màng polyme trong quá trình oxy hoá.

Bảng 1. Điện thế E của pic oxy hoá khử PANi

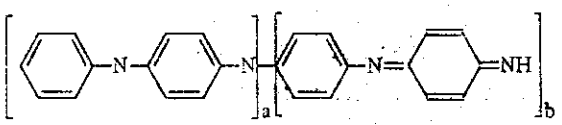
Thứ tự vòng	P_{ox1}	P_{re1}	P_{ox2}	P_{re2}
Vòng thứ 50	440 - 450	455 - 445	535 - 540	515 - 510
Vòng thứ 80	490 - 500	390 - 395	630 - 640	450 - 460

Dưới dạng oxy hoá PANi được coi là polyme dẫn cả điện tử và ion. Cặp liên kết π liên hợp tạo điều kiện cho điện tử chuyển động theo cơ chế nhảy lượng tử giữa các cặp liên kết này. Như vậy dường như không có sự trễ nào trong quá trình chuyển điện tử giữa các cặp redox. Tuy nhiên cặp redox là các ion có kích thước phân tử khác nhau, nên quá trình khuếch tán cũng khác nhau. Chính quá trình chuyển tải ion, chất phản ứng và sản phẩm phản ứng tạo nên sự trễ dẫn đến tính bất thuận nghịch của qúa trình oxy hoá khử.

Bảng 2. Các giá trị dòng pic oxy hoá và pic khử polyanilin (J mA/cm^2)	Vòng quét	P_{ox1}	P_{re1}	P_{ox2}	P_{re2}
	Vòng thứ 40	1,99	2,00	-	
	50	4,68	4,74	3,69	3,36
	60	15,00	17	12,00	13,00
	70	20,04	28,50	15,95	21,66
	80	25,80	38,10	24,60	30

Phổ IR của PANi kết tủa điện hoá

Dạng cấu trúc cơ bản của PANi được nêu trong công thức C1, trong đó a > 0, b > 0. Phổ IR của PANi được giới thiệu trong hình 2. Các pic đặc trưng cho PANi, liên kết amin bậc hai, được xác định là : 1481, 1589, 3455 cm^{-1}. Các pic chuẩn cho các nhóm này là 1500, 1600 và 3500 cm^{-1}.



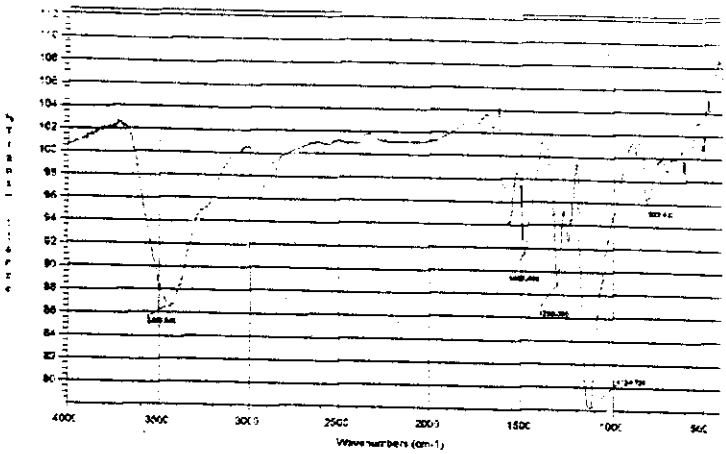
(C2).

PANi có nhiều dạng tồn tại như một polyme. Khi ở dạng leucoemeraldin trong mạch của PANi không có đơn vị nào bị oxy hoá (b = 0; xem công thức C1), dạng emeraldin bị oxy hoá một phần, giả sử với a = b, và cuối cùng khi bị oxy hoá hoàn toàn PANi có dạng pernigranilin (a = 0). Giữa ba dạng cấu trúc điển hình này có thể còn nhiều dạng cấu trúc trung gian khác. Các cấu trúc này có thể có mối tương quan giữa a và b khác nhau với a > 0, b> 0. PANi được chế tạo bằng điện hoá ở một điện thế polyme hoá nhất định trong dung dịch điện ly có thể cho nhiều dạng cấu trúc oxy hoá khác nhau. Phân tử lượng của PANi, với xác xuất có độ dài khác nhau, khó xác định được một cách chính xác, trong khi thiếu thiết bị cần thiết.

Sự chênh lệch số sóng trong phổ IR so với số chuẩn có thể do nguyên nhân cấu trúc không đồng nhất gây ra. Những giá trị số sóng trong phổ IR của PANi có thể được mô hình hoá và tính toán lý thuyết theo nguyên lý lượng tử hoá. Chính nhờ quá trình mô hình hoá, các cấu trúc chính xác của PANi có thể dễ dàng và nhanh chóng được xác định định tính. Kết hợp với các phổ IR, Raman... các cấu trúc này có thể hoàn toàn được phân tích định lượng.

Hình 2.

Phổ hồng ngoại bột PANi chế tạo trong axít sunphuric bằng phương pháp điện hoá, áp dòng tĩnh.



Một số tính chất của bột PANi thu được

PANi kết tủa có dạng bột phân tán hoặc lắng đọng trong bình điện phân. Bột PANi được rửa lọc chân không nhiều lần bằng nước cất. Sau đó sấy khô ngoài không khí. Bột có màu xanh đen, vón xốp, hút ẩm cao. Ảnh SEM (hình 3.) của mẫu bột rời (90% PANi) cho thấy PANi có dạng sợi, chiều dài thay đổi nhưng thiết diện khá đều, khoảng 1μm. Các sợi PANi xoắn bện lại tạo thành các đám sợi xốp chắc chắn có khối lượng riêng nhỏ.



Hình 3. Sợi PANi có thiết diện khoảng 1μm, tạo thành các đám rối bện với nhau

PANi được nén ở áp lực 6000kg/cm^2, thời gian nén một phút, thành viên hình trụ có đường kính 6mm, chiều dầy 2 - 4 mm.

Khối lượng riêng trung bình của viên nén là 1.55g/cm^3, điện trở suất đo được 51Ωmm. Giá trị này nằm trong khoảng điện trở suất của vật dẫn thông thường, từ 10^{-1} đến 10^5Ωmm [8]. Kết quả phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X cho thấy bột PANi có một phần cấu trúc tinh thể, có hai píc đặc trưng trong khoảng 15000-25000 (2-theta scale).

Với các tính chất hoá lý trên đây, có thể khẳng định PANi là polyme dẫn, có tính kim loại với khối lượng riêng thấp. Có thể khảo sát hệ thống hơn cấu trúc phân tử và độ dài mạch polyme của PANi. Bằng phương pháp tính toán lý thuyết có thể xác định được một các gần đúng các thông số lượng tử. Bằng thực nghiệm với các phổ tương tác sóng quang, điện từ, bằng phân tích cấu trúc với kính hiển vi, kể cả hiển vi lực nguyên tử, cho phép xác định định lượng hơn các thông số hoá lý của phân tử PANi. Các kết quả nghiên cứu này sẽ là những đóng góp cơ bản cho nghiên cứu công nghệ sản xuất và ứng dụng.

Nghiên cứu áp dụng

Với tính chất trên, PANi đã được nghiên cứu áp dụng làm phụ gia trong điện cực âm $La(NiM)_5$ cho pin nạp Ni-MH. Kết quả bước đầu cho thấy phụ gia có PANi có khả năng ổn định nhanh quá trình phóng nạp và làm tăng hiệu suất chu kỳ phóng nạp của điện cực âm. Một số thử nghiệm về tương tác sóng điện từ của PANi bước đầu được khảo sát.

Tài liệu tham khảo

1. Cl. Deslouis et M. Keddam, Lett. Sci. Chimiques, Nouvelles Techniques, 1999
2. D. W. DeBerry, J. Electrochem. Soc., Electrochem. Sci. and Techn., 132 (1985) 1022
3. Hien Nguyen Thi Le, B. Gacia, C. Deslouis and Q. Le Xuan, Proceedings of The 11th Asian - Pacific Corr. Contr. Confer., 1 - 5 Nov. 1999, HoChiMinh City, Volume 1, 388
4. Minh Chau PHAM, A. MENEGUIZI, C. A. FERREIRA, P. C. LACAZE, Proceeds, V. 1, 11-APCCC, 1-5 Nov., 1999, HoChiMinh City, Vietnam, p. 160
5. B. Wessling, Advanced Materials 6, 226 (1994)
6. Phạm Đình Đạo, Trần Kim Oanh, Lê Xuân Quế, T.C. Khoa học và Công nghệ, đang in
7. Yoon-Bo Shim, Mi-sook Won, and Su-moon Park, J. Electrochem. Soc., V. 137, N. 2, (1990), p. 538
8. D. T. Hoa, Luận án Tiến sĩ, Hà nội, 1993

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH Pd^{II} BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN HẤP PHỤ XUNG VI PHÂN

DETERMINATION OF Pd^{II} BY DIFFERENTIAL PULSE ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY

Nguyễn Hải Phong, Nguyễn Văn Hợp
Khoa Hoá, Đại học Khoa học, Đại học Huế
Từ Vọng Nghi, Hoàng Thọ Tín
Khoa Hoá, Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội

SUMMARY: Differential pulse adsorptive stripping voltammetry with mercury film electrode (MFE) was used for determination of Pd^{II}. Repeatability of measurements on MFE as well as experimental conditions and influence of interferent metal (Cd^{II}) were assessed. At selected conditions the detection limit for Pd^{II} was 6.9 ppb (40s preconcentration at -500 mV).

1. MỞ ĐẦU

Phương pháp von-ampe hoà tan (SV) là một phương pháp có nhiều ưu điểm như độ nhạy và độ chọn lọc cao, giới hạn phát hiện thấp. Phương pháp von-ampe hoà tan anot (ASV) thường chỉ áp dụng để xác định những kim loại dễ tạo hỗn hống với thuỷ ngân như Cu, Pb, Cd, Zn, Sn, Tl [5], còn phương pháp von-ampe hoà tan catot (CSV) hay được sử dụng để xác định Se, As,... và các hợp chất hữu cơ [5]. Tuy vậy, số các chất phân tích theo ASV và CSV vẫn bị hạn chế.

Để mở rộng danh sách các chất có thể phân tích được theo phương pháp SV, từ những năm 70, phương pháp von-ampe hoà tan hấp phụ (AdSV) đã phát triển và ngày càng được quan tâm nghiên cứu. Phương pháp này đã được ứng dụng để phân tích trên 60 kim loại và hàng trăm chất hữu cơ [1, 2]. Do đạt được độ chọn lọc cao và giới hạn phát hiện thấp, nên phương pháp AdSV được xem là một trong những phương pháp phân tích điện hoá có triển vọng nhất trong phân tích vết. Trong những năm gần đây, ở nước ta, đã có một số công bố áp dụng thành công phương pháp AdSV để xác định một số kim loại như Ni, Co [7], Pt [6]...

Với mục đích góp phần nghiên cứu phát triển phương pháp AdSV, trong bài báo này chúng tôi tóm tắt một số kết quả bước đầu về nghiên cứu xác định Pd^{II} theo phương pháp von-ampe hoà tan hấp phụ xung vi phân (DP-AdSV), dùng điện cực màng thuỷ ngân và thuốc thử tạo phức là Dimetylglyoxim (DMG) trong nền đệm axetat, pH = 5,2.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và dụng cụ

- Thiết bị phân tích điện hoá 693 VA Processor đi kèm với hệ 694 VA Stand của hãng Metrohm, Switzerland. Hệ 694 Stand gồm: bình điện phân, điện cực so sánh là cực Ag|AgCl|KCl (3M), điện cực phụ trợ Pt, điện cực làm việc là điện cực rắn đĩa quay than thuỷ tinh (RDE/GC) tự chế tạo có d = 2,8 ± 0,1 mm.

- Máy cất nước hai lần Cyclon (Anh).
- Máy đo pH (pH meter), hãng WTW (Đức).
- Cân phân tích CENCO (USA).
- Các dụng cụ thuỷ tinh như buret, pipet, bình điện phân,... và các chai thuỷ tinh, chai PET đựng thuốc thử đều được ngâm, tráng, rửa sạch trước khi dùng.

2.2. Hoá chất

- Nước sạch sử dụng để pha chế thuốc thử và tráng rửa dụng cụ là nước cất 2 lần.

- Các hoá chất sử dụng đều là các hoá chất tinh khiết phân tích: dung dịch chuẩn $PdCl_2$ (1000 ppm) của Anh. Các dung dịch $Hg(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, KCl đều được pha từ các hoá chất của hãng Prolabo (Pháp); dung dịch đệm axetat được pha từ axit axetic đậm đặc và natri axetat của hãng Merck (Đức); DMG được pha trong ethanol 95% (DMG của hãng Prolabo).

2.3. Tiến hành thí nghiệm

- Chuẩn bị điện cực làm việc - điện cực màng thuỷ ngân trên cực rắn đĩa quay than thuỷ tinh kiểu ex situ (MFE):

Cho cực quay và đánh bóng bề mặt cực bằng bột nhôm oxit của hãng Metrohm hoặc giấy nhám 6/0 của Switzerland, sau đó rửa điện cực bằng nước sạch và lau khô bằng giấy mềm. Để tạo màng thuỷ ngân, đem nhúng điện cực vào bình điện phân chứa dung dịch Hg^{II} 0,5 mM + KCl 0,1M, cho cực quay và tiến hành điện phân trong 2 phút ở thế -1,0 V. Sau khi điện phân xong, tiến hành quét thế từ -1,0 V đến 0 V để hoà tan các kim loại vết có thế có trong màng thuỷ ngân (chẳng hạn Cu, Pb, Cd...) và như vậy điện cực được làm sạch. Lấy bình điện phân ra và rửa cực bằng nước sạch rồi đem dùng.

- Ghi đường von-ampe hoà tan:

Nhúng cực MFE vào dung dịch nghiên cứu chứa Pd^{II}, DMG, đệm axetat (pH = 5,2). Tiến hành làm giàu bằng cách hấp phụ phức Pd^{II}- DMG lên cực làm việc MFE ở thế xác định (E_{ad}) trong khoảng thời gian xác định (t_{ad}). Sau đó quét thế catot từ E_{ad} đến - 1200 mV và đồng thời ghi đường von - ampe hoà tan theo kỹ thuật von-ampe xung vi phân với các thông số kỹ thuật thích hợp. Tín hiệu thu được có dạng đỉnh. Thế đỉnh hoà tan của Pd^{II} khoảng 700 - 750 mV.

- Đánh giá độ tin cậy của phương pháp qua các yếu tố: độ lặp lại, độ nhạy và giới hạn phát hiện (GHPH). GHPH được xác định theo quy tắc 3 σ [3]

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ Hg^{II} đến dòng đỉnh hoà tan của Pd^{II} (I_p)

Tiến hành 5 thí nghiệm với 5 cực MFE khác nhau (mỗi cực được tạo ra bằng cách điện phân trong một dung dịch (dd) có nồng độ Hg^{II} khác nhau từ 0,1mM ÷ 0,9mM). Trong mỗi thí nghiệm, tiến hành đo Ip của dd nền và Ip của các dd chuẩn Pd^{II} có nồng độ khác nhau. Các dd chuẩn Pd^{II} có nồng độ khác nhau được tạo ra bằng cách thêm dần Pd^{II} vào dd nền. Từ các giá trị Ip thu được, thiết lập phương trình hồi quy tuyến tính (theo phương pháp bình phương tối thiểu) giữa I_p và nồng độ của Pd^{II} (C_{Pd}) dạng: $I_p = a + b*C_{Pd}$.

Xác định độ nhạy qua độ dốc của đường hồi quy: độ nhạy = b. Các kết quả được nêu ở bảng 1.

Bảng 1. Các giá trị I_p (nA) và độ nhạy (nA/ppb) ở các nồng độ Hg^{II} khác nhau[a]

C_{Pd} (ppb)	0,1 mM	0,3 mM	0,5 mM	0,7 mM	0,9 mM
0	0	0	0	0	0
30	186,7	206,4	255,9	272,3	295,2
60	358,7	391,9	579,6	674,3	554,9
90	521,1	626,2	925,1	1135	850,5
120	729,9	825,4	1344	1503	1129
Độ nhạy	5,98	6,91	11,2	12,9	9,39

[a]. Điều kiện thí nghiệm (thời gian hấp phụ làm giàu t_{ad} và thế hấp phụ làm giàu E_{ad} được chấp nhận như thông báo ở [4], các thông số còn lại được chấp nhận như ở [7]): Thể tích dd trong bình điện phân (V) =10,0ml; tổng nồng độ đệm ($C_{đệm}$) = 0.100M; nồng độ DMG (C_{DMG}) = 1 mM; C_{Pd} = 50 ppb; tốc độ quay cực ω = 1000 vòng/phút; t_{ad} = 40s ; E_{ad} = -200mV; bề rộng xung t_{pulse} = 30ms; biên độ xung ΔE = - 50 mV; thời gian mỗi bước thế t_{step} = 0,1 s; bước nhảy thế U_{step} = 2 mV; tốc độ quét thế v = 20 mV/s; thời gian đo dòng t_{meas} = 20 ms; khoảng quét thế E_{range} = -200 ÷ -1200 mV.

Kết quả ở bảng 1 cho thấy: trong cả 5 thí nghiệm, giữa Ip và C_{Pd} đều có tương quan tuyến tính tốt, nhưng độ nhạy đạt được giá trị cao nhất khi C_{HgII} = 0,7 mM. Do vậy, C_{HgII} = 0,7 mM được chọn để chuẩn bị cực MFE ex situ cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Độ lặp lại

Việc so sánh và đánh giá các kết quả của một loạt phép đo (chẳng hạn khi khảo sát ảnh hưởng của một thông số nào đó) được thực hiện trên cùng một cực MFE sẽ chính xác hơn so với trường hợp phải đo trên các cực MFE khác nhau, vì thông thường độ hồi phục của các phép đo trên các MFE khác nhau không cao. Mặt khác, nếu thực hiện được càng nhiều phép đo trên cùng một cực MFE, sẽ càng tiết kiệm được thời gian và công sức chuẩn bị cực. Như vậy, khi làm việc với cực MFE, một trong những điều quan trọng là phải khẳng định số phép đo tối đa có thể thực hiện trên cùng một cực MFE.

Tiến hành một loạt phép đo (n = 8) trên cùng một cực MFE (hay cùng một màng thuỷ ngân), thu được các kết qủa ở bảng 2 và hình 1.

Bảng 2. Các giá trị I_p (nA) thu được khi ghi lặp lại trên cùng một cực MFE [a]

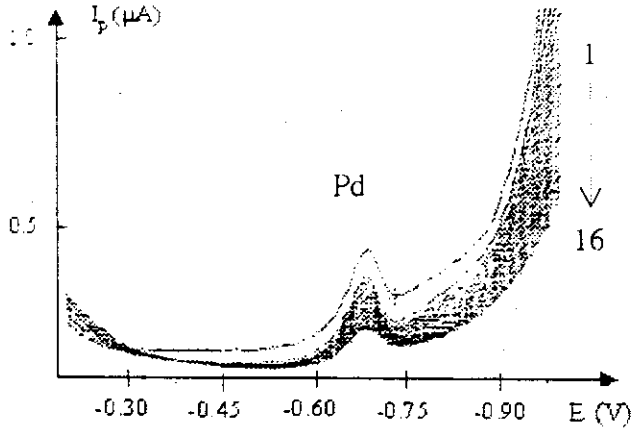
n / Thí nghiệm	1	2	3	4	5	6	7	8
TN 1	573,9	555,8	537,8	516,1	492,2	472,1	447,9	424,9
TN 2	443,6	432,3	413,3	389,2	367,4	346,8	316,6	296,5
TN 3	467,5	447,4	432,3	411,0	384,8	360,0	336,4	312,9

[a]. Điều kiện thí nghiệm: như ở bảng 1.

- Dòng đỉnh hoà tan (I_p) giảm một cách tuyến tính theo số lần đo lặp lại (n) với hệ số tương quan (r) trong các thí nghiệm 1, 2, 3 tương ứng là -0,999; - 0,996; - 0,998.

- Khi n < 8, Ip đạt được độ lặp lại tốt với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) ≤ 10 ÷ 12 %. Để RSD < 5%, chỉ nên thực hiện tối đa khoảng 5 phép đo lặp lại (n = 5) trên

một cực MFE. Điều này là không đáng lo ngại, vì trong thực tế, với cùng một nồng độ Pd^{II} trong dung dịch phân tích, thường chỉ thực hiện khoảng 2 - 3 phép đo lặp lại.



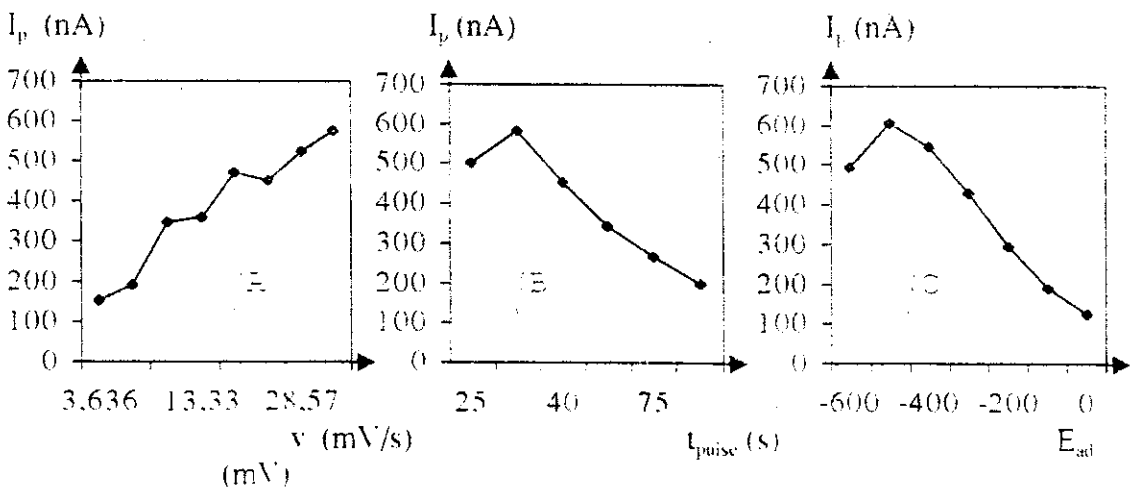
Hình 1. Các đư ing một cực MFE
Điều kiện thí nghiệm: như ở bảng 1.

3.3. Ảnh hưởng của các thông số kỹ thuật von-ampe xung vi phân

Các thông số kỹ thuật von-ampe xung vi phân có tác động tổng hợp đến tín hiệu hoà tan (Ip và Ep). Do vậy, ở đây chỉ xem xét xu thế biến đổi tín hiệu hoà tan khi thay đổi các thông số kỹ thuật von-ampe. Mặt khác, theo [5, 8] tác động mạnh nhất đến tín hiệu hoà tan là tốc độ quét thế v và bề rộng xung t_{pulse}, nên ở đây chỉ khảo sát ảnh hưởng của chúng đến tín hiệu hoà tan. Kết quả cho thấy giá trị thích hợp là v = 17 mV/s và t_{pulse} = 30 s (xem hình 2.a và 2.b). Với các giá trị đó, I_p có độ cao đủ lớn, đỉnh hẹp và đường nền không quá dốc.

3.4. Ảnh hưởng của thế và thời gian hấp phụ làm giàu

- Ở những thế dương hơn -600 mV, sự hấp phụ phức Pd^{II}-DMG lên bề mặt cực giảm và do vậy Ip giảm (xem hình 2.c). Khi thế E_{ad} âm hơn -500 mV, có lẽ Pd^{II} bắt đầu bị khử, nên nó không được tích luỹ trên cực và do vậy, Ip cũng giảm và bằng 0 tại E_{ad} = - 700 mV. Giá trị thích hợp là E_{ad} = - 500 mV.

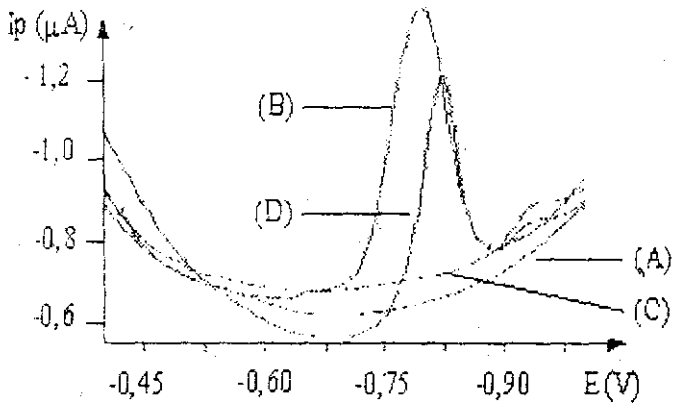


Hình 2. Ảnh hưởng của (A). v đến Ip; (B). t_{pulse} đến Ip và (C) E_{ad} đến Ip
Điều kiện thí nghiệm: (A): như ở bảng 1; (B): v = 17 mV/s, các điều kiện khác như ở bảng 1; (C): v = 17 mV/s, t_{pulse} = 30 s, các điều kiện khác như ở bảng 1.

- Thời gian hấp phụ làm giàu được chọn là thời gian mà trong đó dòng đỉnh hoà tan Ip biến thiên tuyến tính theo nồng độ Pd^{II} (C_{Pd}). Kết quả khảo sát cho thấy: đối với cực MFE, thời gian thích hợp là t_{ad} = 40 s. Kết luận này cũng trùng với nhận xét của J. Wang [4] khi nghiên cứu trên cực HMDE. Khi t_{ad} vượt quá một giới hạn nào đó, thì Ip giảm xuống. Giới hạn của t_{ad} phụ thuộc vào C_{Pd}: khi C_{Pd} càng nhỏ thì giới hạn đó càng lớn và ngược lại.

3.5. Ảnh hưởng của ion cản trở

Trong nền đệm axetat (pH = 5,2) Cd^{II} cản trở mạnh nhất, vì nó có thế đỉnh gần thế đỉnh của Pd^{II}: Ep(Cd) = -700 ÷ -750 mV, Ep(Pd) = -750 ÷ 800 mV. Song, ảnh hưởng cản trở của Cd^{II} có thể loại trừ dễ dàng bằng cách thêm Na_2H_2Y vào dung dịch phân tích. Do H_2Y^{2-} tạo phức bền với Cd^{II}, nên quá trình khử Cd^{II} trong phức của nó với H_2Y^{2-} xảy ra ở thế âm hơn -1300 mV và do vậy, đỉnh của nó được tách ra khỏi đỉnh của Pd^{II} (xem hình 3). Kết quả ở bảng 3 cho thấy: khi tỷ lệ mol $C_{Na2H2Y}/C_{Cd} \geq 14$, sai lệch của phép xác định Ip < 8% nếu nồng độ Cd^{II} lớn hơn không quá 170 lần so với nồng độ Pd^{II} (hay C_{Cd}/C_{Pd} (ppb/ppb) < 170).



Hình 3. Đường von-ampe hoà tan DP-AdSV:
A. nền ($C_{đệm}$ = 0,100M; C_{DMG} = 1 mM); B. như A + Cd^{II} (C_{Cd} = 840 ppb);
C. như B + Na_2H_2Y (C_{Na2H2Y} = 1 mM); D. như C + Pd^{II} (C_{Pd} = 50 ppb).
Điều kiện thí nghiệm (chung cho cả A, B, C và D): v = 17 mV/s, t_{puisse} = 30 s;
E_{ad} = -500 mV; t_{ad} = 40 s; các điều kiện khác: như ở bảng 1.

Bảng 3. Các giá trị I_p ở các tỷ lệ nồng độ C_{Cd}/C_{Pd} khác nhau [a]

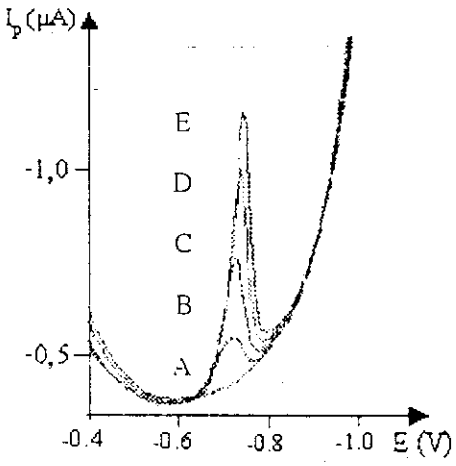
STT	1	2	3	4	5	6
Tỷ lệ C_{Cd}/C_{Pd} ,ppb/ppb	42	84	168	504	1176	2520
Tỷ lệ C_{Na2H2Y}/C_{Cd} ,mol/mol	54	27	13,5	4,5	1,9	0,9
I_p ,nA	255	246	235	208	193	189

[a]. Điều kiện thí nghiệm: C_{Pd} = 50 ppb ; $C_{đệm}$ = 0,100M ; C_{DMG} = 1 mM ; pH = 5,2 ; E_{ad} = -500 mV; t_{ad} = 40 s; ω = 1000 vòng/phút; v = 17 mV/s; t_{puisse} = 30 s; ΔE = - 50 mV; t_{step} = 0,1 s; U_{step} = 2 mV; t_{meas} = 20 ms; E_{range} = -200 ÷ -1200 mV; V = 10,0 ml.

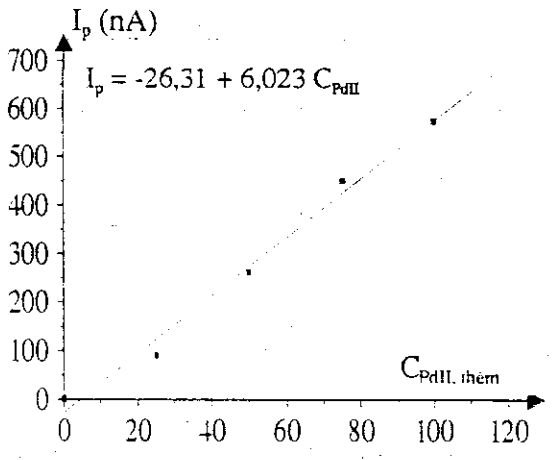
3.6. Giới hạn phát hiện

Tiến hành ghi các đường von-ampe hoà tan của các dung dịch chuẩn (xem hình 4), xác định Ip rồi thiết lập phương trình hồi quy tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc giữa Ip và C_{Pd} (xem hình 5). Từ đó tính giới hạn phát hiện (GHPH) đối với Pd^{II} theo "quy tắc 3σ" [3] thu được kết quả như sau: GHPH = 6,9 ppb. Với GHPH này,

phương pháp DP-AdSV với cực MFE có thể xác định được những nồng độ cỡ ≥ 21 ppb, vì giới hạn định lượng (GHĐL) được chấp nhận là GHĐL ≈ (3 - 4).GHPH [3].



Hình 4. Các đường von-ampe hoà tan DP - AdSV ở các nồng độ Pd^{II}(ppb) khác nhau: A. 0; B. 25; C. 50; D. 75; E. 100. Điều kiện thí nghiệm: như ở bảng 3.



Hình 5. Đường hồi quy tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc giữa I_p và C_{Pd} Điều kiện thí nghiệm: như ở bảng 3.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp DP - AdSV dùng cực MFE và phối tử tạo phức DMG trong nền đệm axetat (pH = 5,2) có thể cho phép xác định những nồng độ Pd^{II} cỡ ≥ 21 ppb. Theo chúng tôi, nếu nghiên cứu chi tiết hơn, có thể sẽ hạ thấp được GHPH và nâng cao độ nhạy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] . Ali Z., Abu Zuhri, W. Voelter. Fresenius J. Anal. Chem., 360, 1998, pp. 1 - 9.

[2] . M.G. Paneli and A. Voulgaropoulos. Electroanalysis, 5, 1993, pp. 355 - 373.

[3] . J. C. Miller, J. N. Miller - *Statistics for Analytical Chemistry*, 2nd Ed., Ellis Horwood, England, 1998.

[4] . J. Wang and K. Varughese. Anal. Chim. Acta, 199, 1987, pp. 185 - 189.

[5] . J. Wang - *Stripping Analysis*, VCH Publishers, USA, 1985.

[6] . Nguyễn Thị Huệ - *Nghiên cứu phương pháp Von - Ampe hoà tan hấp phụ xác định lượng vết Platin*, Luận án PTS, Hà Nội, 1996.

[7] . Từ Vọng Nghi, Hoàng Thọ Tín, Nguyễn Văn Hợp, Nguyễn Tường Duy. Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, T-2, 4/1997, tr. 26 - 30.

SỬ DỤNG VON AMPE VÒNG ĐA CHU KỲ NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG CỦA PHỤ GIA POLYME DẪN TRONG ĐIỆN CỰC ÂM $La(Ni\text{-}M)_5$

Cyclic voltammetric study of effects of conducting polymer additives on the properties of $La(Ni\text{-}M)_5$ electrode

Lê Xuân Quế, Lưu Tuấn Tài, Nguyễn Phú Thuỳ*, Nguyễn Hữu Tình**
Viện kỹ thuật nhiệt đới, TTKHTN&CNQG, Hà nội
Trung tâm quốc tế đào tạo về khoa học vật liệu (ITIMS)

Abstract: *Conducting polymer additives Pc and Pc9 affects strongly the kinetics of the charge - discharge process of negative La(Ni-M)$_5$ electrodes, but its mechanism seems to be unchanged during charge - discharge process. The phenomenon was examined using cyclic voltammetric polarization, with scanning rate 10 and 30 mV/s at potential interval -600 - 1400 mV/SCE. At wt. 3% of the additives, the highest discharge currents were observed. With Pc and Pc9 additives, the stability of charge - discharge process of the electrodes was also improved.*

Tóm tắt : *Tác động của phụ gia Pc và Pc9 gồm polyme dẫn và chất hoạt hoá, đến quá trình phóng nạp của điện cực âm La(Ni-M)$_5$ được nghiên cứu bằng phương pháp phân cực vòng đa chu kỳ. Vận tốc quét là 10 và 30 mV/s, khoảng thế quét là -600 đến -1400 mV/SCE. Trong giai đoạn huấn luyện, dòng phóng tăng lên theo số chu kỳ phóng nạp ở tất cả các mẫu. Điện cực âm có dòng phóng điện cao nhất với 3% khối lượng phụ gia. Trong hai phụ gia, Pc9 tỏ ra có tác động tốt hơn, vòng phóng nạp ổn định với hiệu suất cao hơn.*

I. GIỚI THIỆU

Hợp chất $La(Ni\text{-}M)_5$ có khả năng hấp thụ và nhả hấp thụ hydro ở nhiệt độ thường. Hydro được tích tụ trong mạng tinh thể của vật liệu tạo ra hydrid bền, một dạng bình chứa và dự trữ năng lượng. Đặc điểm này được nghiên cứu áp dụng làm điện cực âm cho pin nạp (ắcqui) Ni-MH. Ưu điểm nổi bật của loại pin này là có dung lượng lớn. Loại pin nạp này có thể thay thế cho pin nạp Niken - Cadimi vốn có khả năng gây ô nhiễm môi trường.

Để đảm bảo độ ổn định và hiệu suất phóng nạp cao, điện cực âm thường được chế tạo từ hợp kim $La(Ni\text{-}M)_5$ với M là các nguyên tố pha thêm như Co, Al, Mn và một số kim loại khác. Ngoài ra khi tạo dáng, các loại bột nguyên liệu còn được pha thêm phụ gia polyme và bột đồng để tăng kết dính và độ dẫn [1]. Các loại phụ gia này có vai trò làm tăng độ ổn định cơ lý và độ dẫn điện cho pin.

Polyme dẫn có tính năng đặc biệt : vừa là polyme đồng thời lại có khả năng dẫn điện như kim loại. Vì vậy có thể nghiên cứu thay thế phụ gia trên đây bằng phụ gia polyme dẫn. Đây là một hướng nghiên cứu đang được quan tâm phát triển ở nhiều hãng sản xuất trên thế giới. Bài này giới thiệu việc áp dụng phương pháp phân cực vòng đa chu kỳ để xác định nhanh tác động của phụ gia gốc polyme dẫn polyanilin Pc và Pc9, gồm polyme dẫn + chất hoạt hoá, đến hành vi điện hoá của điện cực âm với vật liệu $LaNi_{4.4-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.3}$ trong pin nạp Ni-MH.

II. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Hợp chất $La(Ni\text{-}M)_5$ được nấu bằng phương pháp arc-melting. Độ sạch của vật liệu là 99,99%. Bột $La(Ni\text{-}M)_5$ được nghiền đến cỡ hạt nhỏ hơn 50µm, và được trộn đều với phụ gia polyme dẫn Pc9 hoặc Pc, tỉ lệ trộn là 0, 3, 5, 7, 9 % khối lượng. Sau đó hỗn hợp bột được ép thành viên trụ với đường kính 6mm. Một mặt trụ được gắn với dây dẫn bằng keo bạc dẫn điện để đảm bảo tiếp xúc điện khi đo. Các mẫu nghiên cứu được ký hiệu là S1.x và S3.x, thành phần của các mẫu điện cực âm và phụ gia polyme dẫn, với chỉ số x được nêu trong bảng 1.

Bảng 1: Thành phần của điện cực S1.x và S3.x.

S1.x = $LaNi_{3.7}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.3}$	0, 1, 2, 3, 4, tương ứng 0, 3, 5, 7, 9 (wt.%)
S3.x = $LaNi_{4.4}Mn_{0.3}Al_{0.3}$	Pc = 90% PANi + 10% Pc
x = 0, 1, 2, 3, 4 : chỉ số tỉ lệ phụ gia	Pc9 = 90% PANi + 10% Pc9

Pc và Pc9 là chất hoạt hoá, pha với PANi, là thành phần chủ yếu của phụ gia.

Các nghiên cứu điện hoá được thực hiện với hệ 3 điện cực : - điện cực làm việc, điện cực đối là Pt và điện cực so sánh là calomen bão hoà. Cầu nối với dung dịch kiềm hạn chế sự ô nhiễm ion Cl^- trong dung dịch nghiên cứu. Máy Potentiostat Welking 72 của Đức được sử dụng tạo nguồn thế phân cực vòng và ghi lại dòng phản hồi thành dạng phổ von ampe vòng đa chu kỳ. Tất cả các điện cực đều được ngâm trong dung dịch KOH 6M ít nhất 30 phút trước khi thực hiện các phép đo. Đo phân cực vòng đa chu kỳ với thông số như sau : quét thế từ -600 mV/SCE đến -1400 mV/SCE (quá trình nạp) và ngược lại từ -1400 mV/SCE đến -600 mV/SCE (quá trình phóng), tốc độ quét là 10 mV/s và 30 mV/s. Các mẫu nghiên cứu S1.x và S3.x được giới thiệu trong bảng 1.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

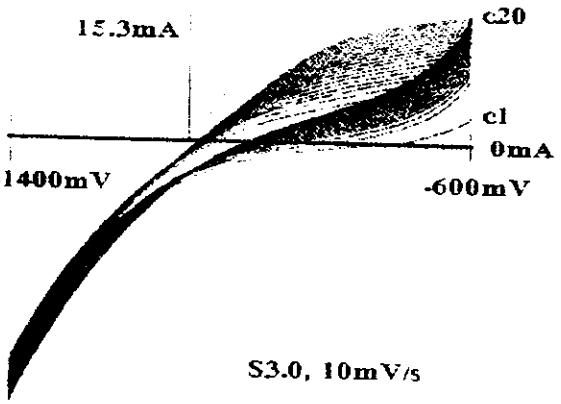
Phổ von - ampe vòng đặc trưng cho quá trình phóng nạp của tất cả các mẫu S1.x và S3.x được giới thiệu trong hình 1. Quá trình nạp, tích tụ hydro, xảy ra trong vùng thế catôt. Quá trình phóng điện nằm trong khoảng thế dương hơn. Ký hiệu cn (n=1, 2, 3...20) chỉ chu kỳ phóng nạp thứ n.

Nhận xét : chu kỳ thứ nhất (c1) cho giá trị dòng phóng cực đại ($J_{dmax} > 0$) nhỏ nhất. Chu kỳ thứ 20 cho giá trị dòng phóng cao nhất. Dòng nạp ($J_{ch} < 0$) thay đổi không nhiều trong suốt quá trình phóng nạp chu kỳ. Các đường von ampe vòng đều liên tục, không có pic hoặc sóng biểu hiện các phản ứng phụ trong suốt thời gian thử nghiệm, từ chu kỳ phóng nạp đầu đến các chu kỳ cuối (thứ 40 - 80). Điều đó cho thấy mẫu nghiên cứu có độ sạch và cấu trúc đồng nhất cao, không có tạp chất trong dung dịch điện ly.

Kết quả thu được trên phổ von ampe sau khi quét phân cực vòng đa chu kỳ cả hai hệ mẫu S1.x và S3.x cho thấy :

- Với mẫu S1.0 và S3.0 (không có phụ gia) : không có sự khác biệt về dạng đường phóng nạp đặc trưng cho hai loại mẫu này, lượng Co pha thêm không có ảnh hưởng đến cơ chế và không làm phát sinh phản ứng phụ.

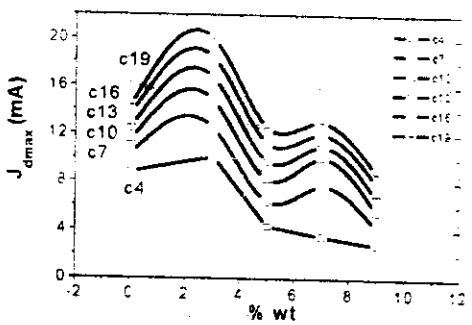
- Với các mẫu có phụ gia Pc hoặc Pc9 với tỉ lệ % khác nhau, phổ von ampe đều có dạng đặc trưng không đổi như nêu trong hình 1., không có pic hay sóng biểu hiện các phản ứng phụ, tương tự như các mẫu S1.0 và S3.0 không có phụ gia. Điều đó có nghĩa các loại phụ gia pha thêm vào điện cực không làm thay đổi cơ chế hoạt động và không làm xuất hiện các phản ứng phụ. Điều này góp phần khẳng định bước đầu chất lượng cao của phụ gia được sử dụng.



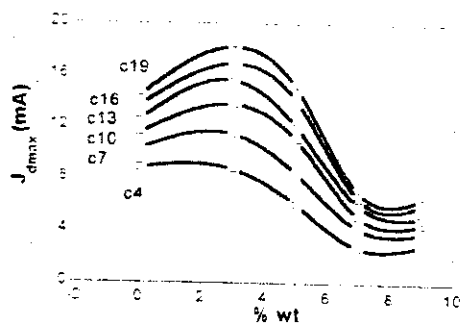
Hình 1.
Phổ von - ampe vòng với vận tốc quét 10mV/s.

- Điểm cắt trục hoành của các đường phóng nạp có thể được coi là tương ứng với thế ngắt mạch sau khi nạp (đường phóng từ -1400 về -600 mV) và thế ngắt mạch sau khi phóng (đường nạp từ -600 đến -1400 mV). Các thế này ngày càng xích lại gần nhau, nằm trong khoảng -1000 mV. Điều này cho thấy quá trình phóng nạp nằm trong khoảng thế và tốc độ quét thế cho phép, không xảy ra quá nạp hoặc quá phóng trong suốt quá trình quét phân cực vòng.

Giá trị dòng phóng cực đại ổn định J_{dmax} có thể được sử dụng làm đại lượng đặc trưng cho quá trình phóng điện. Các giá trị J_{dmax} của các mẫu S1.x và S3.x, được xác định trên phổ von ampe thực hiện ở cùng điều kiện thử nghiệm như mẫu 3.1 (hình 1.). Giao động của các đại lượng này theo tỉ lệ khối lượng phụ gia (% wt.) và số chu kỳ quét với vận tốc 10mV/s được giới thiệu trong hình 2.



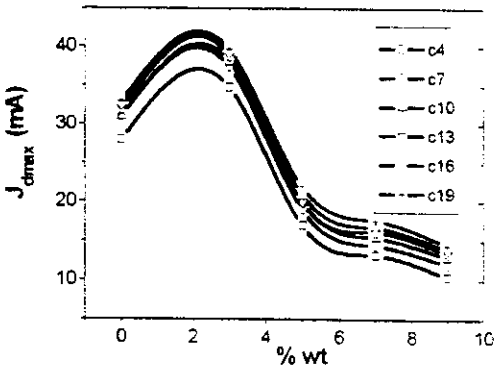
S3.1Pc9, 10mV/s



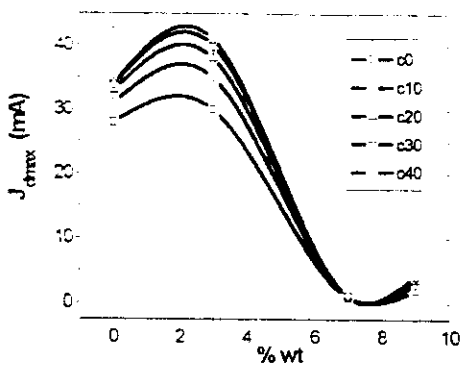
SS3.1Pc, 10mV/s

Hình 2. Sự giao động của J_{dmax} theo % khối lượng Pc hoặc Pc9 ở các chu kỳ phóng nạp khác nhau, với tốc độ quét 10mV/s

Tốc độ quét 10 mV/s được sử dụng huấn luyện điện cực với những chu kỳ phóng nạp đầu tiên. Sau đó tốc độ quét được tăng lên đến 30 mV/s. Kết quả thu được, tương tự như với vận tốc quét 10 mV/s trong hình 2., được giới thiệu trong hình 3.



S3.1Pc9, 30mV



S3.1Pc, 30mV/s

Hình 3: Sự thay đổi của J_{dmax} như hàm của % khối lượng Pc hay Pc9 ở các chu kỳ phóng nạp khác nhau, với tốc độ quét 30 mV/s

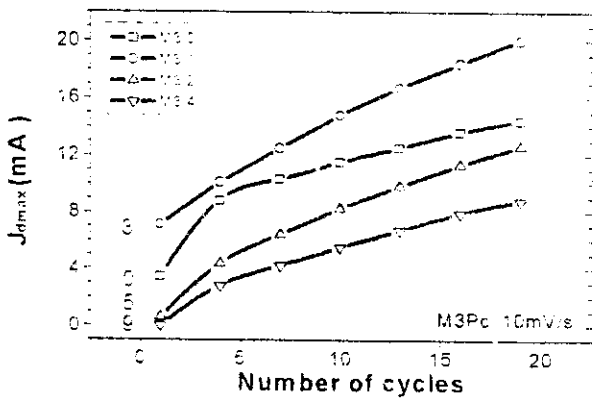
Từ hình 2. và 3. cho thấy giá trị J_{dmax} tăng lên theo từng chu kỳ ở tất cả các mẫu có % phụ gia khác nhau, và với khoảng 3% phụ gia J_{dmax} luôn đạt giá trị cao nhất ở tất cả các chu kỳ quét. Giao động điển hình của dòng phóng cao nhất J_{dmax} theo chu kỳ phóng nạp, với các tỉ lệ % phụ gia khác nhau được giới thiệu trong hình 4.

Kết quả thu được cho thấy các mẫu chứa 3% polyme, với cả hai Pc và Pc9, đều cho dòng phóng cực đại cao nhất. Với cùng một giá trị thế phóng trong cùng điều kiện như nhau, sự tăng của dòng phóng thể hiện chất lượng tốt của vật liệu làm pin với hiệu suất chu kỳ phóng - nạp tăng. Với hiệu suất khoảng 98%, quá trình phóng nạp của mẫu có thể được xem như ổn định.

Hình 4.

Sự thay đổi của J_{dmax} theo số chu kỳ phóng nạp khác nhau.

Số ghi trên đồ thị là tỉ lệ % khối lượng phụ gia trong điện cực



Dạng đường phân cực vòng phóng nạp, còn gọi là phổ von-ampe vòng đặc trưng, của tất cả các mẫu có và không có phụ gia đều có dạng giống nhau. Phụ gia Pc và Pc9 thêm vào đã không làm ảnh hưởng tới diễn biến của quá trình phóng nạp. Điều đó cho phép khẳng định cả hai loại phụ gia chỉ làm thay đổi động học phản ứng phóng nạp, cơ chế của quá trình phóng nạp hầu như không đổi. Như vậy phụ gia Pc và Pc9 có thành phần polyme dẫn 90% PANi, với tỉ lệ 3% khối lượng trong điện cực âm $La(Ni\text{-}M)_5$, đã cải thiện quá trình phóng nạp, làm tăng hiệu suất và góp phần làm ổn định nhanh quá trình này.

Phương pháp phân cực von ampe vòng cho phép nghiên cứu nhanh quá trình phóng nạp của vật liệu, hiệu ứng của các phụ gia, tính chất và ảnh hưởng của điều

kiện nghiên cứu...Với tốc độ quét khá lớn, đến 10 mV/s, vật liệu điện cực vẫn có thể được huấn luyện trước khi thực hiện các chu kỳ phóng nạp hoàn chỉnh. Một đặc điểm thuận lợi của phương pháp von ampe vòng đa chu kỳ là có thể nghiên cứu quá trình phóng nạp với tốc độ quét lớn, đến hàng chục vôn trên giây (≥ 10 V/s), đặc biệt khi sử dụng dạng điện cực micro có lỗ phản ứng 30-50 µm (Cavity Microelectrodes), có thể nghiên cứu tính chất điện hoá của vật liệu chỉ với khối lượng nhỏ (µg) nhưng độ chính xác cao trong khoảng thời gian ngắn [3, 4].

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia Pc và Pc9 bằng phương pháp đường cong phóng nạp dòng tĩnh được được giới thiệu trong bài tiếp theo [2].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. P.H.L Notten, rechageable Ni-Mh batteries: a successful new concept.

[2]. Lê Xuân Quế, Nguyễn Hữu Tình, Lưu Tuấn Tài, Nguyễn Phú Thuỳ, bài giới thiệu trong Hội nghị này.

[3]. V. Vivier, C. Cachet-Vivier, B. L. Wu, C. S. Cha, J-Y. Nedelec, and L. T. Yu, Electrochem. Solide-State letters, 2, 385-387 (1999)

[4]. Lê Xuân Quế, Rapport de stage sur Cavity Microelectrodes, LECSO, CNRS, Pháp 1999

CHẾ TẠO THIẾT BỊ CÓ GHÉP NỐI MÁY TÍNH CHO PHÂN TÍCH KIM LOẠI THEO PHƯƠNG PHÁP THẾ – THỜI GIAN (CHRONOPOTENTIOMETRY)

Từ Vọng Nghi * - Lê Bảo Hưng *
Lê Quốc Hùng ** - Trần Lan Hương **
*Khoa Hoá học - Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội
**Viện Hoá học - Trung tâm KHTN&CNQG

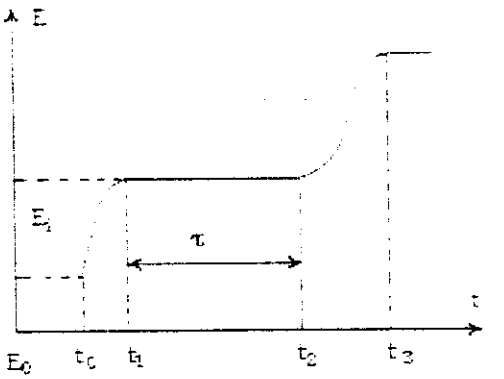
Summary:
Electrochemical stripping analysis has numeorus advantages due to its high sensibility, efficiency, simplicity, rapidity and versatility. Among the techniques of stripping analysis the chronopotentiometric technique is still not popularly employed. The paper presences the first results of our study carried out with a home made the apparatus constructed in Institute of Chemistry - National Center for Natural Science and Technology of Vietnam.

Giới thiệu phương pháp

Phương pháp điện thế thời gian hòa tan gồm hai giai đoạn chính:

◆ Giai đoạn điện phân: làm giàu chất cần phân tích dưới dạng chất kết tủa (kim loại) lên bề mặt điện cực làm việc. Quá trình điện phân được tiến hành tại thế không đổi, thường là thế ứng với dòng giới hạn khuếch tán của đường von-ampe. Dung dịch được khuấy đều trong suốt quá trình điện phân, như ở phương pháp von-ampe hòa tan.

◆ Giai đoạn hoà tan: là quá trình cho một dòng anôt không đổi đi qua để hoà tan kết tủa đã được làm giàu, đồng thời ghi đường cong biểu diễn sự biến đổi của thế điện cực đó theo thời gian khi hoà tan kết tủa. Tùy theo lượng chất kết tủa này mà lựa chọn giá trị dòng hòa tan thích hợp, thông thường cỡ micro ampe.



Hình 1: *Đường cong thế - thời gian hòa tan ghi được.*

Đường cong thế - thời gian hoà tan được chia thành 3 khoảng :

◆ Khoảng t_0-t_1: biểu diễn khoảng thời gian tích điện cho lớp kép từ thế tiêu chuẩn E_0 đến thế E_i tại đó bắt đầu xảy ra quá trình hoà tan chất cần phân tích đã được kết tủa lên bề mặt điện cực trong quá trình làm giàu.

◆ Khoảng t_1- t_2: khoảng thời gian diễn ra phản ứng điện cực, được xác định bằng chất điện hoạt và động học của phản ứng. Thời gian này được gọi là khoảng thời gian chuyển, kí hiệu bằng chữ τ.

Khi phương trình Nernst được áp dụng cho phản ứng thuận nghịch, sự phụ thuộc của thế vào thời gian được biểu diễn[1]:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}$$

trong đó:

$$E_{\tau/4} = E^{0'} - \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_0}{D_r}$$

$E_{\tau/4}$: Thế tương ứng với một phần tư thời gian chuyển τ

Theo F.Vydra và M.Kopanica [2] và các cộng tác viên, thời gian hoà tan tỉ lệ thuận với nồng độ chất cần phân tích trong dung dịch.

♦ Khoảng t_2-t_3: biểu diễn nồng độ chất bị hòa tan trên bề mặt điện cực tiến tới không (tan hoàn toàn), khi đó thế điện cực chuyển sang giá trị khác ứng với sự xảy ra phản ứng điện hóa khác.

Mặc dù so với phương pháp von-ampe hòa tan, phương pháp điện thế thời gian hoà tan có độ nhạy kém hơn nhưng ưu điểm nổi bật của nó là khả năng phân tách "sóng hòa tan" của hai kim loại có thế bán sóng gần nhau. Thiết bị ghi đơn giản, ổn định và ít bị ảnh hưởng bởi điện trở ôm của môi trường.

Hệ thiết bị

Mặc dù thiết bị đo thế - thời gian đơn giản hơn thiết bị đo cực phổ xung vi phân rất nhiều, nhưng nó lại bao gồm hai giai đoạn làm việc ở hai chế độ phân cực khác hẳn nhau.

Giai đoạn điện phân: Một thế xác định được đặt vào giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh, dòng chuyển qua điện cực thay đổi theo thời gian. Khi đó máy làm việc ở chế độ potentiostatic và hiển nhiên là máy được xây dựng trên cơ sở mạch potentiostat.

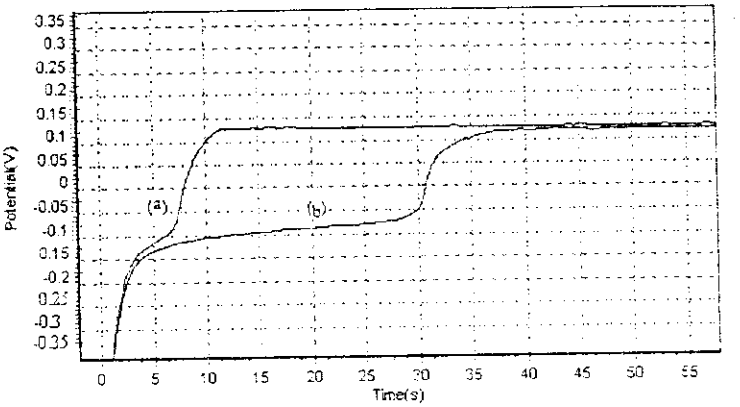
Giai đoạn hoà tan: Ở giai đoạn này, một dòng điện một chiều không đổi được chuyển qua điện cực. Thế trên điện cực làm việc so với điện cực so sánh thay đổi theo thời gian, theo chiều hướng để giữ cho dòng điện qua hệ là không đổi. Khi đó máy làm việc theo chế độ galvanostatic và máy đo là máy galvanostat. Trong quá trình đo, người nghiên cứu phải tự chuyển đổi giữa hai chế độ đo.

Chính vì sự phức tạp đó mà dù Việt Nam đã có một số chuyên gia từng nghiên cứu ứng dụng và phát triển lĩnh vực phân tích này từ thập kỉ 60-70 tại Viện Hoá lý và điện hoá Heyrovský - Viện Hàn lâm Khoa học Sec (Tiệp Khắc cũ)[3,4,5], song từ đó tới nay chưa thể tiếp tục hướng nghiên cứu này vì thiếu các thiết bị đo.

Sự phát triển nhanh chóng của khoa học công nghệ thông tin và sự phổ biến của máy tính cá nhân đã cho phép chúng tôi chế tạo thành công máy đo điện hóa đa năng PGS-HH10, có thể thực hiện đồng thời chức năng đo potentiostat cũng như galvanostat và chuyển đổi giữa chúng một cách tự động nhờ phần mềm linh hoạt. Phần mềm điều khiển được viết trên chương trình Borland Delphi4, mọi chức năng của máy đo được điều khiển hoàn toàn tự động bằng máy tính.

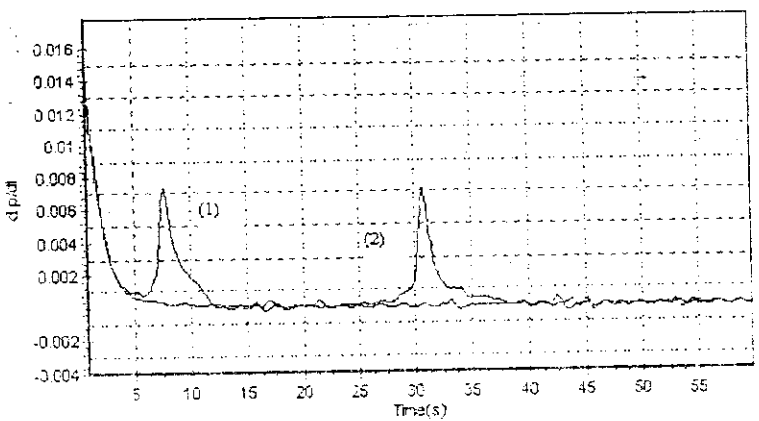
Kết quả đo

Hình 2 biểu diễn sự phụ thuộc của thế vào thời gian hòa tan với các nồng độ khác nhau của Cu^{2+}.



Hình 2: *Đường phụ thuộc của thế vào thời gian hòa tan*
(Thời gian điện phân: 180 giây, dòng hòa tan: 0.05mA)
(a) Dung dịch Cu^{2+} 5.10^{-7} M + HCl 0,1 M + Hg^{2+} 6.10^{-5}M
(b) Dung dịch Cu^{2+} 10^{-6} M + HCl 0,1 M + Hg^{2+} 6.10^{-5}M

Giai đoạn t_0-t_1 (từ 0-2 giây), thời gian tích điện cho lớp kép, thế tăng dần từ thế ban đầu E^0 đến thế hoà tan của đồng E_i=-0,15V, khi đó đồng bắt đầu được hoà tan. Giai đoạn t_1- t_2 [từ 2-7 giây đối với mẫu (a) và từ 2-30 giây đối với mẫu (b)], thời gian đồng hoà tan, tương ứng với lượng đồng kết tủa lên trên bề mặt điện cực, nhờ thời gian này mà ta xác định được lượng đồng trong dung dịch. Giai đoạn t_2-t_3, đồng đã được hoà tan hoàn toàn, thế chuyển sang giá trị ứng với phản ứng hoà tan điện hóa khác. Với cùng điều kiện nền, khi nồng độ đồng trong dung dịch tăng thời gian hoà tan tương ứng cũng tăng tỉ lệ (Hình 2a và 2b).

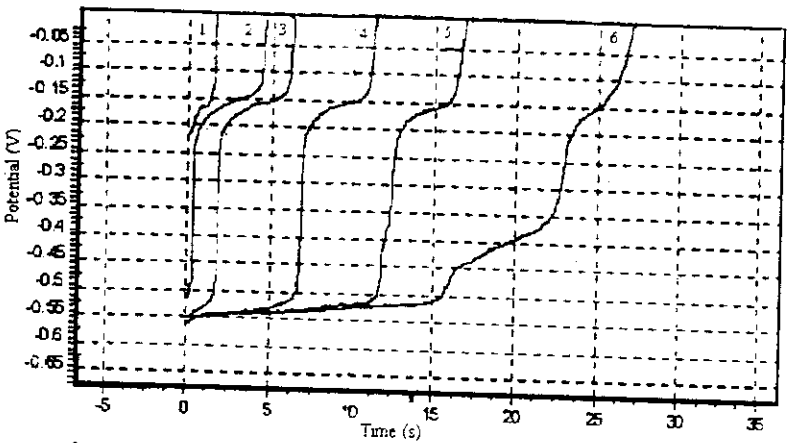


Hình 3: *Sự phụ thuộc của vi phân thế theo thời gian vào thời gian*
(Thời gian điện phân: 180 giây, dòng giới hạn: 0.05mA)
(1) Dung dịch Cu^{2+} 5.10^{-7} M + HCl 0,1 M + Hg^{2+} 6.10^{-5}M
(2) Dung dịch Cu^{2+} 10^{-6} M + HCl 0,1 M + Hg^{2+} 6.10^{-5}M

Việc biểu diễn mối quan hệ thế- thời gian dưới dạng đạo hàm của thế theo thời gian được tiến hành rất thuận tiện trên máy tính (hình 3). Điều này cho phép xác định một cách chính xác thời gian chuyển τ ngay cả khi thế thay đổi rất nhỏ. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng đường cong vi phân thế thời gian rất nhạy cảm với tín hiệu nhiễu.

Nhược điểm này được khắc phục bằng việc thiết kế bộ lọc nhiễu tích cực (trong mạch đo) và lọc nhiễu số (từ chương trình xử lý).

Hình 4 biểu diễn sự phụ thuộc thế- thời gian hoà tan của đồng khi có mặt thiếc ở các nồng độ khác nhau.



Hình 4: *Ảnh hưởng của Sn^{4+} lên giá trị thời gian hoà tan của Cu^{2+}.*
(Cu^{2+} 5.10^{-7} M + HCl 0,1 M + Hg^{2+} 6.10^{-5}M,
thời gian điện phân: 180 giây, dòng giới hạn 0,05mA)

(1) Không có Sn^{4+}.
(2) Sn^{4+} 10^{-6}M
(3) Sn^{4+} 2,5.10^{-6}M.
(4) Sn^{4+} 5.10^{-6}M.
(5) Sn^{4+} 10^{-5} M.
(6) Sn^{4+} 2,5.10^{-4} M.

Kết quả thí nghiệm cho thấy, thiếc không gây ảnh hưởng đến thời gian hoà tan τ của đồng, chỉ khi nồng độ của thiếc lớn hơn nồng độ của đồng (khoảng 500 lần) thì mới gây ảnh hưởng rõ rệt đến sóng hòa tan của đồng.

Kết luận

Từ những kết quả nghiên cứu đầu tiên đã cho thấy khả năng tự chế tạo các thiết bị đo cho phương pháp chronopotentiometry ở Việt Nam. Những thiết bị này đáp ứng đầy đủ yêu cầu của phương pháp, đặc biệt tính tự động hoá và khả năng xử lý linh hoạt làm tăng phạm vi ứng dụng của máy.

Thiết bị này có thể phục vụ tốt cho công tác nghiên cứu, giảng dạy và phân tích mẫu thực tế, bổ sung thêm một công cụ mới cho các nhà khoa học để nghiên cứu một phương pháp mới rất quan trọng nhưng vì thiếu thiết bị nên cho đến nay vẫn chưa được áp dụng rộng rãi ở nước ta.

Thiết bị đo và phần mềm điều khiển vẫn đang tiếp tục được nghiên cứu và hoàn thiện trong thời gian tới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] **A.J Bard, LR. Faulkner**. Electrochemical Methods, John Wiley, New York, 1980

[2] **Kopanica M, Vydra F**. J. Electroanal, Chem. 31, 175 (1971)

[3]**F. Vydra and L.Luong**. Anodic stripping chronopotentiometry on a glassy carbon disc electrode, Chem.54,1974

[4]**Nghi TV and Vydra**. Voltammetry with Disk Electrodes and Its Analytical Application J.Electroanal.Chem 64, p 163-173, 1975.

[5] **F. Vydra and L.Luong.** determination of some metals and mixtures by stripping chronopotentiometry on glassy carbon rotating disk electrode., Chem 40,1975

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CHỌN LỌC ION AMONI TRẠNG THÁI RẮN TRÊN CƠ SỞ POLIPIROL

Đỗ Phúc Quân, Chu Xuân Quang, Phạm Hùng Việt
Trung tâm Hoá học Môi trường, Trường đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân - Hà nội

SUMMARY

A Novel Solid-State Ammonium Ion Selective Electrode Based on Poly(pyrrole)

A variety of solid-state ion sensors have been developed, in which permselective polymeric membranes are cast on solid electrode surfaces with no internal electrolyte solution. While solid electrode contacts lead to simple, flexible fabrication processes, sensors of this type have had the serious drawback of drifting over time. In this study, it was found that adding polypyrrole film between inner reference electrode and sensing membranes, significantly improved the potentiometric stability of the resulting solid-state ammonium selective sensors. The increased stability is thought to be the result of a better defined interfacial potential between the sensing membrane and the solid electrode contact.

1. Đặt vấn đề

Điện cực chọn lọc ion trạng thái rắn đã được sử dụng khá rộng rãi trong các lĩnh vực phân tích môi trường, thực phẩm và lâm sàng [1,2], nhưng gặp phải một số vấn đề liên quan đến độ ổn định thế điện động của điện cực, thời gian cân bằng và khả năng bám dính của màng chọn lọc với bền mặt của vật dẫn. Một phương thức chế tạo các điện cực theo kiểu tiếp xúc rắn trên cơ sở sử dụng màng hydrogel [3]; màng polime quang trùng hợp [4-6] và các màng polime dẫn điện như polipirol [7], polianilin[8], poli(octyl-thiophen) [9] đã được quan tâm nghiên cứu.

Các polime dẫn điện có thể trùng hợp theo phương pháp điện hoá lên trên bề mặt dẫn điện với hình dạng và kích thước định trước đến cỡ micro mét [10-12]. Khi sử dụng các polime dẫn điện khả năng trao đổi điện tử-ion giữa màng chọn lọc ion với polime và giữa polime với bề mặt điện cực so sánh nội được tăng cường do đó tạo điều kiện thuận lợi cho các quá trình thiết lập thế cân bằng và giữ ổn định thế điện cực.

Bài báo này sẽ trình bày kết quả đánh giá khả năng đáp ứng điện thế của điện cực chọn lọc ion amoni theo phương thức tiếp xúc rắn trên cơ sở màng polipirol khảo sát trong trạng thái đo tĩnh. Các điện cực chọn lọc ion tiếp xúc rắn này có thể được trong các thiết bị phân tích xác tay để phục vụ phân tích tại hiện trường.

2. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất và thiết bị. Tất cả các dung dịch đều được pha chế từ các hoá chất tinh khiết phân tích (loại PA) của hãng Fluka, Bucks (Thụy sĩ) trong nước cất hai lần và đã qua cột trao đổi ion. Pirol của hãng Fluka đã được cất trước khi sử dụng. Các vật liệu màng như nonactin, bis(1-butylpentyl)adipat (BBPA), polyvinylclorua phân tử lượng cao (PVC), kali tetrakis(4-chlorophenyl)borat (KT4ClPB) và tetrahydrofuran (THF) của hãng Fluka (Thụy sĩ) đã được sử dụng để chế tạo màng chọn lọc ion amoni.

Máy Potentio-Galvanostat PGS-HH5B (Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia chế tạo), thiết bị cực phổ VA 757 (Metrohm, Thụy sĩ), Máy đo điện thế milivolt pH meter 744 (Metrohm, Thụy sĩ), Máy khuấy từ Stirer 649 (Metrohm, Thụy sĩ), điện cực than kính (*glassy carbon*) (Metrohm, Thụy sĩ), điện cực so sánh Ag/AgCl tiếp xúc kép (Orion Research, Mỹ), điện cực so sánh Ag/AgCl tiếp xúc đơn và điện cực lưới Pt (BAS, Mỹ).

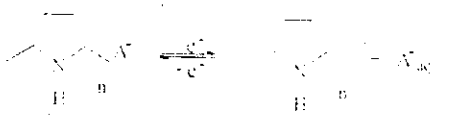
*2.2. **Tổng hợp màng polime dẫn điện đáp ứng với cation** :* Polipirol (PPy) được tổng hợp bằng phương pháp điện hoá tại mật độ dòng không đổi từ dung dịch pirol 0,5 M lên trên bề mặt của điện cực than kính đã được đánh bóng bằng bột nhôm cỡ hạt 0,05μm, sau đó siêu âm 30s trong nước cất hai lần. Dung dịch chất điện ly làm ion đối là NH_4Cl 1 M. Mật độ dòng điện phân là 2,1 mA/cm^2, thời gian điện phân (t_{dp}) khảo sát trong khoảng từ 50 đến 300 giây.

Màng chọn lọc ion amoni có khối lượng 100 mg với thành phần gồm 3% nonactin, 67% BBPA, 30 % PVC và 70% mol so với ionophore của KT4ClPB được hoà tan trong 2 ml dung môi THF. Sử dụng 30 μl dung dịch màng phủ lên trên bề mặt của điện cực than kính đã được điện phân một lớp polime dẫn điện. Khi dung môi bay hơi hết, luyện điện cực trong dung dịch NH_4Cl 10^{-2}M trước khi sử dụng để khảo sát các đặc tính của điện cực.

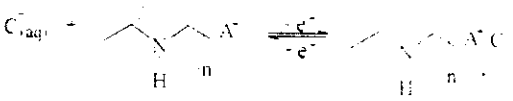
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp điện hoá màng mỏng polipirol

Theo qui trình tổng hợp polime mô tả trong phần thực nghiệm, màng polipirol đã được kết tủa lên trên bề mặt của điện cực than kính do sự oxi hoá các phân tử pirol trong dung dịch điện phân. Đường thế-thời gian đã được ghi đồng thời trong suốt quá trình điện phân cho thấy rằng sự hình thành polime lên trên bề mặt điện cực rất ổn định. Các công trình nghiên cứu về quá trình khử polime trong dung dịch điện ly cho thấy khi polime bị khử thành trung tính sẽ xảy ra 2 khả năng đối với các ion đối. Khả năng thứ nhất các ion đối sẽ bị giải phóng ra khỏi polime (***sơ đồ 1***) và khả năng thứ 2 các cation trong dung dịch sẽ kết hợp vào trong màng polime để cân bằng điện tích (***sơ đồ 2***). Quá trình trao đổi ion của polime khi bị khử trong dung dịch điện ly có thể biểu diễn theo sơ đồ sau :

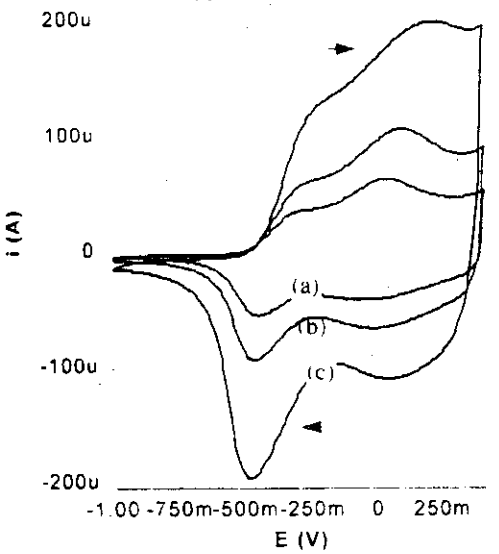


(1)

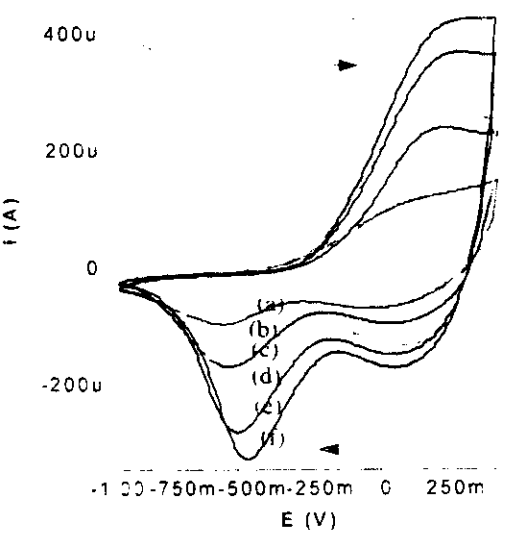


(2)

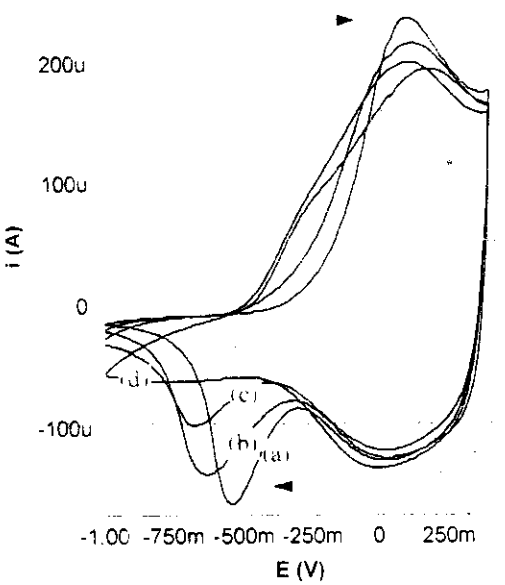
Các cation sẽ có xu hướng chui vào polime để cân bằng điện tích với các ion đối khi polime bị khử ở vùng thế âm [13,14]. Điều này cũng rất phù hợp với kết quả đo CV của polipirol trong dung dịch NH_4Cl cho thấy có sự kết hợp ion amoni vào lớp màng polime tại thế âm 0,6V. Mức độ kết hợp ion amoni vào polime cũng thay đổi theo độ dày của lớp polime và các điều kiện đo CV như thành phần dung dịch điện ly và tốc độ quét thế. Khi tăng tốc độ quét thế cũng như tăng độ dày màng thì cường độ oxi hoá khử của polime tăng lên rất mạnh (***hình 1.2***).



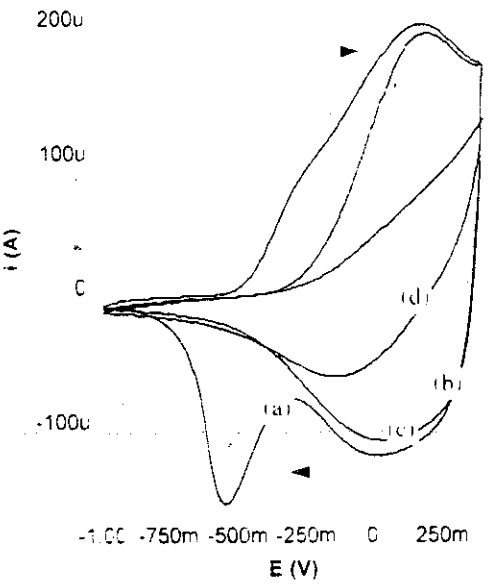
Hình 1 : Các đường vôn-ampe vòng của PPy/Cl trong dung dịch NH_4Cl 10^{-1}M, đệm Tris10^{-2}M, pH=7,1: Thời gian điện phân polime : 150s. Mật độ dòng điện phân: 2,1mA/cm^2. Tốc độ quét thế: (a) 30mV/s; (b) 50mV/s; (c) 100mV/s.



Hình 2 : Các đường vôn-ampe vòng của các màng PPy/Cl với các thời gian điện phân khác nhau trong dung dịch nước NH_4Cl 10^{-1}M. Thời gian điện phân: (a) 50s; (b) 100s; (c) 150s; (d) 200s; (e) 250s; (f) 300s.



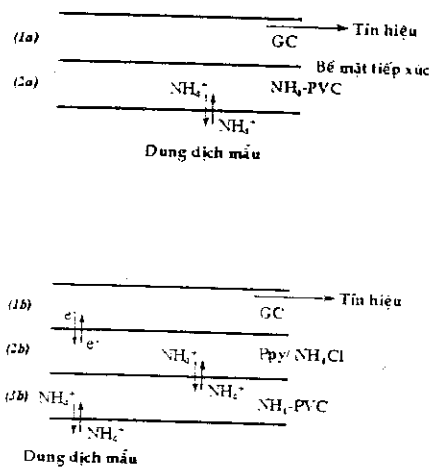
Hình 3 : Các đường vôn-ampe vòng của PPy/Cl trong các dung dịch muối clorua của các cation nồng độ 10^{-1} M: (a) NH_4^+; (b) K^+; (c) Na^+; (d) Li^+. Tốc độ quét thế: 100mV/s.



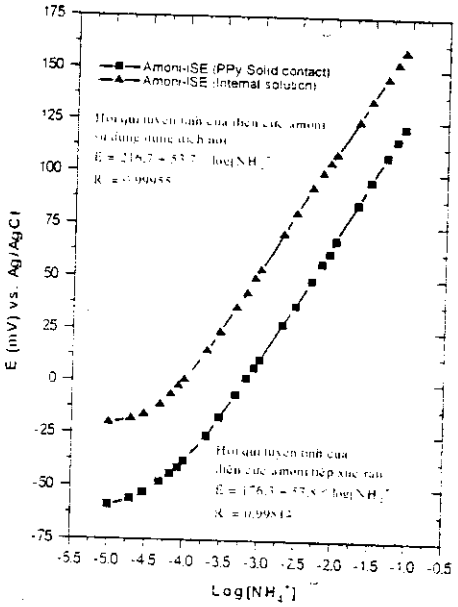
Hình 4 : Các đường vôn-ampe vòng của PPy/Cl trong các dung dịch muối clorua của các cation nồng độ 10^{-1}M : (a) NH_4^+; (b) Ba^{2+}; (c) Ca^{2+}; (d) Mg^{2+}. Tốc độ quét thế: 100mV/s.

Kết quả đo CV trong dung dịch đệm khác nhau cũng cho thấy rằng thành phần dung dịch điện ly cũng có ảnh hưởng tới mức độ oxi hoá khử của polime. Trong các dung

dịch đệm khác nhau như đệm Tris-HCl, phốt phát, đệm borat giá trị thế khử tương ứng với sự kết hợp của ion NH_4^+ bị dịch chuyển về phía thế âm hơn so với khi đo trong dung dịch NH_4Cl không đệm.



Hình 5 : Sơ đồ quá trình trao đổi ion tại các bề mặt màng để hình thành thế màng khi không có sự tham gia của polyme dẫn điện (1a và 2a) và khi có sự tham gia của polyme dẫn điện (1b - 3b)



Hình 6 : Đường làm việc của điện cực chọn lọc ion amoni tiếp xúc rắn và điện cực thông thường sử dụng dung dịch nội. Hai điện cực có cùng thành phần màng lỏng chọn lọc ion.

Ngoài việc khảo sát sự kết hợp ion amoni vào polime khi bị khử, các đánh giá tương tự với một số cation khác cũng được đề cập tới. Đường CV của PPy/Cl trong các dung dịch muối clorua của một số cation hoá trị 1 và 2 (***hình 3 và 4***) cho thấy các cation hoá trị 1 khác như ion kim loại kiềm (trừ ion liti) cũng có khả năng được kết hợp vào trong bộ khung của PPy, còn các cation hoá trị 2 (như kim loại kiềm thổ) thì không được kết hợp vào lớp polime. Tuy nhiên khả năng kết hợp các cation hoá trị 1 của polime cũng không giống nhau. Trong số 4 cation hoá trị 1 được khảo sát, chúng tôi nhận thấy rằng mỗi ion được kết hợp vào polime tại một giá trị thế khử với cường độ khác nhau. Sự kết hợp và giải phóng không chọn lọc các ion trong khi oxi hoá khử của polime là một thuộc tính cố hữu của polipirol [16]. Để tăng tính chọn lọc của màng polipirol đối với một ion xác định chúng tôi sử dụng màng chọn lọc ion để bao phủ bên ngoài của lớp màng polime. Tuy nhiên với công thức thành phần màng chọn lọc ion sử dụng cho đo điện thế cân bằng phủ bên ngoài lớp polime thì cường độ dòng oxi hoá khử của polime giảm xuống gần tới giá trị không bởi vì hệ số khuếch tán trao đổi ion qua màng chọn lọc ion chậm hơn trong dung dịch rất nhiều.

3.2. Đáp ứng điện thế của các điện cực amoni tiếp xúc rắn

Theo qui trình thực nghiệm đã trình bày, màng polipirol với sự kết hợp của NH_4Cl bên trong màng đã sử dụng để hình thành thế cân bằng màng của điện cực chọn lọc ion ở trạng thái rắn. Với thời gian điện phân là 150s, màng polime đạt độ dày cỡ nano mét. Độ dày của màng polime này gần tương đương với độ dày của lớp điện kép hình thành khi màng chọn lọc ion tiếp xúc với dung dịch. Do vậy việc thiết lập cân bằng động tại lớp điện kép giữa màng chọn lọc ion và màng polime xảy ra rất nhanh. Sơ đồ quá trình

trao đổi ion amoni tại 2 bề mặt tiếp xúc của màng chọn lọc với dung dịch và bề mặt điện cực than kính được trình bày trong ***hình 5***. Trong trường hợp màng lỏng chọn lọc ion phủ trực tiếp lên bề mặt điện cực than kính (***hình 5, 1a và 2a***) thì sự hình thành thế cân bằng chỉ xảy ra ở phía màng tiếp xúc với dung dịch, còn phía màng tiếp xúc với điện cực than kính thì bị cản và do sự vận chuyển điện tích gặp khó khăn làm cho đáp ứng của điện cực này chậm. Trường hợp giữa màng chọn lọc ion và bề mặt điện cực GC có đặt một màng mỏng polime dẫn điện (***hình 5, 1b, 2b và 3b***) thì quá trình thiết lập thế cân bằng của điện cực xảy ra nhanh và ổn định. Đường làm việc của điện cực trong dung dịch amoni trong đệm Tris 10^{-2} M, pH=7.1 (***hình 6***) cho thấy điện cực đáp ứng tuân theo phương trình Nernst với độ dốc xấp xỉ 54 mV/dec trong khoảng tuyến tính của điện cực từ 3 x10^{-5} đến 1x10^{-1} M/l với giới hạn phát hiện là 10^{-5} M/l. Đối với điện cực chọn lọc ion sử dụng chất điện ly nội, khi mở rộng khoảng tuyến tính xuống nồng độ thấp 10^{-5} M/l là quá trình khó khăn. Đối với điện cực tiếp xúc rắn khả năng để mở rộng giới hạn phát hiện xuống nồng độ thấp là vấn đề thu hút sự quan tâm nghiên cứu. Sự đáp ứng của điện cực hoàn toàn thuận nghịch khi tăng hoặc giảm nồng độ amoni. Các đặc tính như thời gian đáp ứng, độ dốc, hệ số chọn lọc của điện cực tiếp xúc rắn tương tự như điện cực thông thường sử dụng dung dịch nội vì sử dụng cùng thành phần màng.

4. Kết luận

Điện cực chọn lọc ion amoni theo phương thức tiếp xúc rắn đã được chế tạo. Với lớp tiếp xúc rắn là màng mỏng polime dẫn điện tổng hợp theo phương pháp điện hoá đã khắc phục được các vấn đề liên quan đến sự ổn định thế đối với điện cực chọn lọc ion trạng thái rắn. Mặc dù điện cực chọn lọc ion mô tả trong bài báo này là đối với ion amoni, nhưng nguyên tắc chế tạo này sẽ áp dụng cho các cation khác như kali, natri, ... sẽ được thực hiện trong thời gian tới. Các nghiên cứu tiếp theo sẽ được thực hiện để chế tạo các vi điện cực chọn lọc ion phăng.

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ của đề tài trọng điểm khoa học công nghệ Đại học Quốc gia Hà nội, mã số : QG.TĐ.99.02

Tài liệu tham khảo

1. *Henrry Freiser*. Coated wire ion selective electrodes and their application to environmental problems. Pure&Appl.Chem.,Vol.59, No.4, pp.539-544, 1987.
2. *Udo Lemke and Karl Cammann*. Coated Film Electrodes. Fresenius Z Anal. Chem. (1989) Vol. 335, pp. 852-854.
3. *S. Walsh, Dermot Diamond, J. McAdams, D. Woolfson, D. Jones, and M. Bonner*. Solid-State Sodium-Selective Sensors Based on Screen-Printed Ag/AgCl Reference Electrodes. Electroanalysis (1997), Vol. 9, No. 17, pp. 1318-1324.
4. *G. J. Moody, Jonathan M. Slater and J.D.R. Thomas*. Membrane Design and Photocuring Encapsulation of Flatpack Based Ion-Sensitive Field Effect Transistor. Analyst, January 1988, Vol. 113.
5. *Peter W. Alexander, Telis Dimitrakopoulos, and D. Brynn Hibbert*. A photo-cured coated wire potassium ion-selective electrode for use in flow injection potentiometry. Electroanalysis, 9, No. 11, 813-817 (1997).
6. *Peter W. Alexander, Telis Dimitrakopoulos, and D. Brynn Hibbert*. Photo-cured ammonium and hydrogen ion selective coated-wire electrodes used

simultaneously in a portable battery- powered flow injection analyzer. Electroanalysis. 9. No. 17. 1331-1336 (1997).
7. Robert Dobay. Gabor Harsanyi and Csaba Visy. Conducting polymer based electrochemical sensors on thick film substrate. Electroanalysis 1999. 11. No. 10-11.
8. Erkang Wang and Anhua Liu. Polianiline chemically modified electrode for detection of anions in flow-injection analysis and ion chromatography. Analytica Chimica Acta. 252 (1991) 53-57.
9. Pia Sjoberg. Johan Bobacka. Andrzej Lewenstam and Ivaska. All-solid-state chloride-selective electrode based on poly(3-octylthiophene) and tridodecylmethyl ammonium chloride. Electroanalysis 1999. 11. No.10-11.
10. *Ahmed Galal*. Electrochemistry and Characterization of Some Organic Molecules at "Microsize" Conducting Polymer Electrodes. Electroanalysis (1998). Vol. 10. No. 2. pp. 121-126.
11. *Julian W. Gardner. Philip N. Barlett*. Application of conducting polymer technology in microsystems. Sensors and Actuators A 51 (1995). 57-66.
12. *Marek Trojanowicz. Tadeusz Krawczyński vel Krawczyk and Peter W. Alexander*. Organic Conducting Polymer as Active Materials in Electrochemical Chemo-Sensors and Biosensors. Chem. Anal. Warsaw (1997). Vol. 199, No. 42. pp. 199-213.
13. *M. Lien. W. H. Smyrl. M. Morita*. Cation and Anion Insertion in Separate Processes in Poly(pyrrole) Composite Films. J. Electroanal. Chem.. 309 (1991). pp. 333-340.
14. *R. John and G.G. Wallace*. Doping-dedoping of Polypyrrole: a Study Using Current-measuring and Resistance-measuring Techniques. J. Electroanal. Chem.. 354 (1993). pp. 145-160.
15. *Amit Kumar. Wolf Christian A. Wilisch. and Nathan S. Lewis*. The electrical properties of semiconductor/metal. semiconductor/liquid. and semiconductor/conducting polymer contacts. Critical reviews in solid state and materials sciences. 18(4):327-353(1993).
16. *J.V. Barisci. G.G. Wallace. and A. Clarke*. Amperometric detection of electroinactive anions using conducting polymer electrodes subsequent to chromatographic separation. Electroanalysis 1997. 9. No.6

TIỂU BAN

CÁC PHƯƠNG PHÁP

PHÂN TÍCH QUANG HỌC

ĐÁNH GIÁ THÀNH PHẦN CÂN BẰNG TRONG CÁC HỆ PHỨC TẠP CỦA AXIT, BAZƠ

III. HỆ CÓ CHỨA CÁC AXIT- BAZƠ PHÂN LI NHIỀU NẤC

ESTIMATION OF EQUILIBRIA COMPONENTS IN ACID-BASE COMPLEX SYSTEMS

III. ACID-BASE MULTI-STEP DISSOCIATION SYSTEMS

NGUYỄN TINH DUNG [1], *ĐẶNG ỨNG VẬN* [2], *HỒ VĂN TÂM* [3]

[1] Khoa Hóa, Trường Đại Học Sư Phạm Hà Nội

[2] Hội đồng Quốc Gia Giáo Dục

[3] Trường Cao Đẳng Sư Phạm Tp Hồ Chí Minh

SUMMARY

The paper has presented a flowchart of the PASCAL language programme using iteration algorithm based on the equation of proton condition to calculate the equilibria in multi-component systems (monoprotic acids, monoprotic bases, polyprotic acids and polyprotic bases).

The calculation results of many specific systems (with fixed, variant or without ionic strength) are in a very good agreement with not only experimental data but also the previous calculations of different authors.

Trong [1], [2] đã công bố kết quả tính cân bằng trong hệ các đơn axit và trong hệ chứa hỗn hợp các đơn axit và đơn bazơ bất kỳ. Trong [3] đã có thông báo về kết quả tính cân bằng trong hệ chứa các đa axít. Các kết quả nghiên cứu cho thấy việc tính lặp theo phương trình bảo toàn proton trong mọi trường hợp đều hội tụ và phù hợp tốt với các kết quả tính theo các phương pháp khác. Trong thông báo này chúng tôi tiến hành tính toán cân bằng cho hệ chứa các cấu tử axit-bazơ bất kỳ: đơn axít, đơn bazơ, đa axit, đa bazơ.

Phương pháp tính: Đối với hệ chứa axít mạnh HY (Y mol/l), bazơ mạnh XOH (X mol/l), các đơn axít HA_i , các đơn bazơ B_i các đa axít $H_{\mu_i}A_i$ và các đa bazơ $X_{\mu_i}B_i$ bất kỳ, ta có thành phần giới hạn có thể gồm:

hỗn hợp các đơn axít và bazơ liên hợp:

$$HA_1, HA_2 \ldots HA_m ;\ XA_1, XA_2 \ldots XA_m ;\ HA_{m-1} \ldots HA_1$$

hỗn hợp các đa axít và bazơ liên hợp:

$$H_{\mu_1}A_1, XH_{\mu_1-1}A_1 ;\ H_{\mu_2}A_2, XH_{\mu_2-1}A_2 \ldots H_{\mu_n}A_n, XH_{\mu_n-1}A_n ;\ H_{\mu_{n-1}}A_{n-1} \ldots, H_{\mu_2}A_2$$

hỗn hợp các đa bazơ và axít liên hợp:

$$X_{\mu_1}B_1, X_{\mu_1-1}HB_1 ;\ X_{\mu_2}B_2, X_{\mu_2-1}HB_2 \ldots X_{\mu_r}B_r, X_{\mu_r-1}HB_r ;\ X_{\mu_{r+1}}B_{r+1} \ldots X_{\mu_u}B_u$$

Phương trình điều kiện proton (ĐKP) cho hệ nói trên: [1]

(1) Không ghi điện tích các ion.

$$[H_3O^+] = [OH^-] + \sum_{i=m+1}^{l} [A_i] - \sum_{i=1}^{m} [HA_i] + \sum_{i=1}^{n} C_{HA_i} - \sum_{i=1}^{z} \sum_{j=1}^{\mu_i} j \left[H_{\mu_i - j} A_i^{(\mu_i - j)} \right]$$

$$- \sum_{i=1}^{\alpha} \sum_{j=1}^{\beta_i} j C_{H_{\mu_i - j} A_i} - \sum_{i=1}^{u} \sum_{j=1}^{\mu_i} j \left[H_j B_i^{(\mu_i - j)} \right] + \sum_{i=1}^{\gamma} \sum_{j=1}^{\delta_i} j C_{H_j B_i} \quad (1)$$

Tổ hợp (1) sẽ cho ta phương trình bậc hai: $h^2 \text{sum} + \text{sum1}\,h + \text{sum2} = 0$ (2)

ở đây:

$$\text{sum} = \left(1 + \sum_{i=1}^{m} (K_{ai}^c)^{-1} [A_i] + \sum_{i=1}^{u} (K_{\mu' i}^c)^{-1} [B_i] \right) \quad (3)$$

$$\text{sum1} = \left(\sum_{i=1}^{\alpha} \sum_{j=1}^{\beta_i} j C_{H_{\mu_i - j} A_i} - \sum_{i=1}^{\gamma} \sum_{j=1}^{\delta_i} j C_{H_j B_i} - \sum_{i=1}^{m} C_{HA_i} \right) \quad (4)$$

$$\text{sum2} = -\left(K_w^c + \sum_{i=m+1}^{l} K_{ai}^c [HA_i] + \sum_{i=1}^{z} \sum_{j=1}^{\mu_i} j \left(\prod_{\mu} K_{\mu}^c \right) [H_{\mu_i} A_i] h^{\mu_i} - \sum_{i=1}^{b} \sum_{j=1}^{\mu'} j \prod_{k=1}^{j} (K_{(\mu_i - k+1)}^c)^{-1} [B_i] h^{\mu_i - j} \right) \quad (5)$$

Các bước tính lặp và chương trình tính:

1. Xác định thành phần giới hạn của hệ.
2. Viết biểu thức ĐKP. lập phương trình tính theo dạng (2) – (5).
3. Xác định gần đúng $[H^+] = h$ theo giản đồ logarit nồng độ (GLC) hoặc tính gần đúng theo (2) với sự chấp nhận $[i] = C_i$ (i chỉ cấu tử axit, bazơ bất kỳ có mặt trong hệ và trong biểu thức tính); $K_i \approx K_i^c$ và bỏ qua các số hạng bậc cao của h_1.
4. Tính các giá trị gần đúng bước 2 của nồng độ các cấu tử :

$$[H_j A_i^{(j-\mu)}] = C_{H_j A_i} . \alpha_{H_j A_i^{(j-\mu)}} \quad ; \quad [H_j B_i^{(j-\mu')}] = C_B . \alpha_{H_j B_i^{(j-\mu')}}$$

$$\alpha_{H_j A^{(j-\mu)}} = \frac{h^j \prod_{i=0}^{i=\mu-j} K_i}{\sum_{i=0}^{\mu} \prod_{0}^{i} K_i h^{\mu-i}} \quad (6); \qquad \alpha_{H_j B^{(j-\mu')}} = \frac{h^j \prod_{i=0}^{i=\mu'-j} K_i}{\sum_{i=0}^{\mu'} \prod_{0}^{i} K_i h^{\mu'-i}} \quad (7)$$

ở đây, với $h_1 = h$.

5. Đánh giá lực ion của dung dịch: $$I_1 = \frac{1}{2} \sum [i]_1 Z_i^2 \quad (8)$$

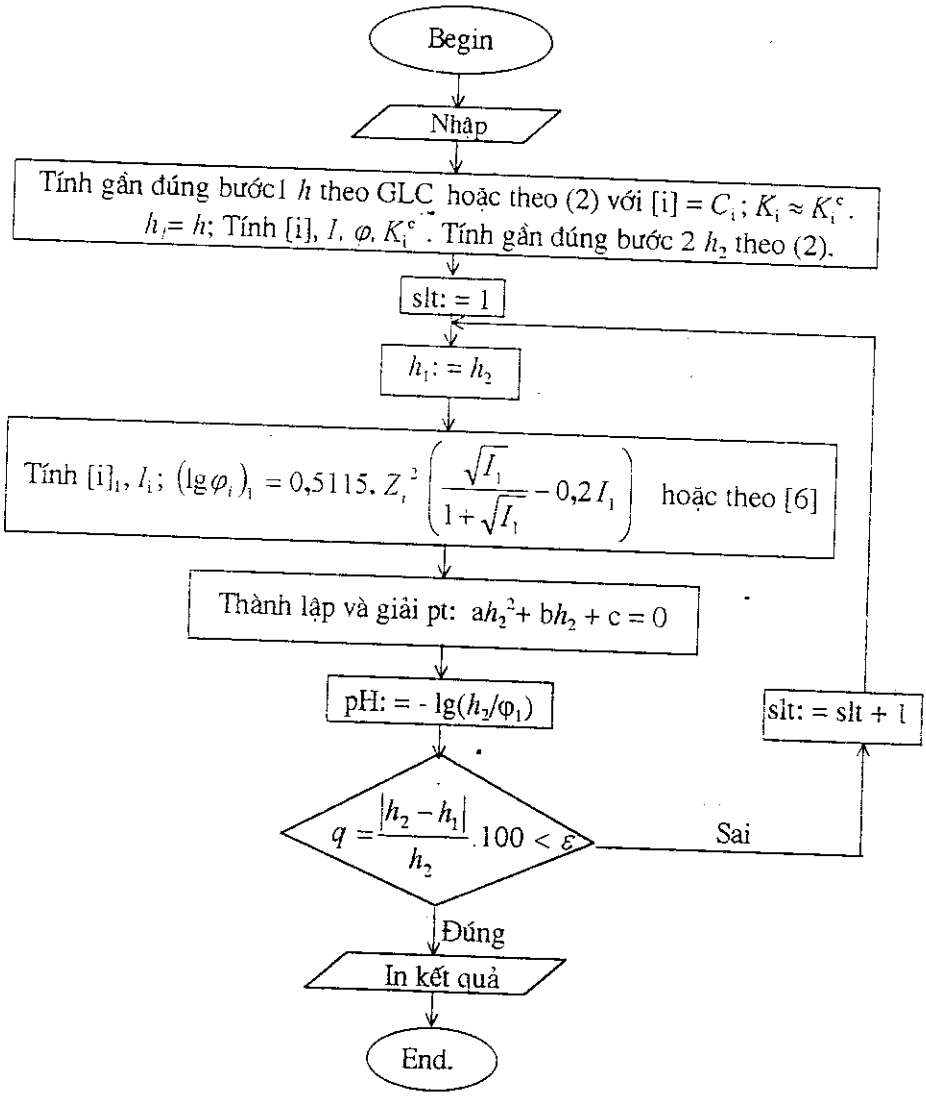
và sau đó tính $(\lg \varphi_i)_1$ theo Davies [5] hoặc theo các số liệu thực nghiệm [6].

6. Tính $(K_i^c)_1 = K_i . F(\varphi_i)_1$ với $F(\varphi_i)$ là các thừa số hoạt độ.
7. Tính chính xác h_2 theo (2) và lặp lại cho đến khi thu được kết quả hội tụ với sai số chấp nhận được: $\dfrac{|h_n - h_{n-1}|}{h_n} < \varepsilon$

Chương trình tính được viết theo ngôn ngữ Pascal [4]. Sơ đồ khối được ghi ở bảng 1:

Bảng 1

Sơ đồ khối thuật toán tính cân bằng trong hệ có chứa các axít-bazơ phân li nhiều nấc



Các ví dụ tính:

Chương trình tính đã được áp dụng để tính thành phần cân bằng cho các hệ axít-bazơ bất kỳ. Sau đây là một số ví dụ:

Ví dụ 1: Hệ gồm:

19,975 *ml* axít fumaric 0,005103 *M* + V *ml* NaOH 0.01010 *M* [7]

với $pK_{a1} = 3{,}05$; $pK_{a2} = 4{,}49$; $I = 0{,}100$ (KNO_3)

$\varphi_{H^+} = 1{,}204$; $\varphi_{OH^-} = 1{,}41$; $\lg\varphi_{H_2A} = 0{,}003$; $\lg\varphi_{HA^-} = 0{,}003$; $\lg\varphi_{A^{2-}} = 0{,}506$

Stt	V, *ml*	slt lặp $n^{(*)}$	sai số q %	slt lặp n	sai số q %	pH $_{tính}$ $^{(*)}$	pH $_{đo}$ [7]
1	1,498	14	0,00	14	0,00	2,878692	2,845
		5	*0,11*	*5*	*0,14*	*2.878530*	
2	2,997	15	0,00	17	0,00	2,996133	2,962
		4	*0,12*	*6*	*0,12*	*2.996376*	
3	5,997	25	0,00	25	0,00	3,252051	3,226
		8	*0,11*	*8*	*0,11*	*3.251632*	
4	6,498	26	0,00	27	0,00	3,298211	3,267
		8	*0,12*	*8*	*0,12*	*3.297689*	
5	7,499	30	0,00	30	0,00	3,393828	3,363
		8	*0,17*	*8*	*0,17*	*3.392910*	
6	8,000	31	0,00	31	0,00	3,443431	3,413
		8	*0,17*	*8*	*0,17*	*3.442448*	
7	10,002	43	0,00	46	0,00	3,653055	3,623
		13	*0,15*	*16*	*0,18*	*3.651827*	

$^{(*)}$ Chọn gần đúng h_i theo giản đồ logarit nồng độ

Ví dụ 2: Hệ gồm: 100 *ml* axit limonic 0,2 *N* và V *ml* NaOH 0,2 *N* [8,9]
(pK_{a1} = 3,128; pK_{a2} = 4,761; pK_{a3} = 6,396)

STT	V, *ml*	pH tính theo ĐKP						pH $_{tính}$ [8]	pH $_{đo}$ [9]
		Cố định *I* theo [8]			Tính hệ số hoạt độ theo pt Davies				
		n	q %	pH	n	q%	pH		
1	40	6	0,00	4,044121	6	0,00	4,064574	4,065	4,05
		5	*0,06*	*4,044093*	*5*	*0,05*	*4,064536*		
2	50	12	0,00	4,462430	12	0,00	4,463219	4,445	4,44
		9	*0,08*	*4,462220*	*9*	*0,07*	*4,463001*		
3	60	20	0,00	4,852372	21	0,00	4,859610	4,822	4,85
		15	*0,09*	*4,851773*	*15*	*0,09*	*4,858961*		

Ví dụ 3: Hệ gồm :

H_2O
Veronal 0,02859 *M* (pK_a= 7,98)
KH_2PO_4 0,02859 *M* (pK_{a1}= 2,15; pK_{a2}= 7,21 ; pK_{a3} = 12,32)
Axit boric 0,02859 *M* (pK_{a1}= 9,24; pK_{a2}=12,70; pK_{a3} = 13,80)
Axit citric 0,02859 *M* (pK_{a1}= 3,128; pK_{a2}= 4,761; pK_{a3} = 6,396)

pH tính theo ĐKP (φ , tính theo pt Davies)						pH $_{tính}$ [8]	pH $_{đo}$ [9]
Cố định *I* = 0,031 (theo [8])			Tính *I*				
n	q %	pH	n	q %	pH		
13	0.000	2.661077	13	0.000	2.660860	2,664	2,42
4	*0.31*	*2.661417*	*5*	*0.05*	*2.660928*		

Ví dụ 4: Dùng 0,1000 *M* NaOH để chuẩn độ 20 ml một hỗn hợp axít yếu [10] gồm: 0,0100 *M* Axit axetic (K_a= 1.754.10^{-5})
0,0500 *M* Axit succinic (K_{a1}= 6,2.10^{-5}; K_{a2}= 2,3.10^{-6})
0,0050 *M* Axit citric (K_{a1}= 7,4.10^{-4}; K_{a2}= 1,7.10^{-5}; K_{a3}= 4,0.10^{-7})

STT	V_{NaOH},*ml*	slt lặp *n* (1)	sai số *q* %	pH	pH tính [10]	slt lặp $q \le 10^{-3}$ [10]
1	0	3	0.02	2,607881 (*)	2,606 (*)	12
		3	*0.05*	*2.609009* (**)		
2	5	5	0.04	3,961556	3,961	11
		4	*0.02*	*3.874135*		
3	10	11	0.20	4.588794	4.59	11
		10	*0.05*	*4.410294*		
4	15	5	0.04	5,194727	5,192	11
		6	*0.04*	*4.859907*		
5	20	11	0.14	5,841315	5,841	11
		11	*0.15*	*5.351454*		
6	24,96	2	0.00	8,229670	8,224	10
		3	*0.07*	*7.577133*		
7	24,98	2	0.00	8,509748	8,511	10
		3	*0.03*	*7.873313*		
8	25	2	0.00	9,094577	9,099	10
		3	*0.00*	*8.712923*		
9	25,02	2	0.00	9,678223	9,673	10
		3	*0.00*	9,550374		
10	30	2	0.00	12,000001	11,997	10
		3	*0.00*	*11.895815*		
11	35	2	0.00	12,259639	12,257	10
		3	*0.00*	*12.157455*		
12	40	2	0.00	12,397940	12,394	10
		3	*0.01*	*12.297484*		
13	45	2	0.00	12,488117	12,489	10
		3	*0.02*	*12.389167*		
14	50	2	0.00	12,552842	12,558	10
		3	*0.03*	*12.455215*		

(1) Tính theo thành phần giới hạn; (*) Các dòng trên ghi kết quả không tính ảnh hưởng lực ion; (**) *Các dòng dưới ghi kết quả có tính ảnh hưởng lực ion.*

Nhận xét: Các ví dụ nêu lên đều có thành phần khá phức tạp (nhiều cấu tử, các hằng số phân li đều nhau). Trong ví dụ 1, chúng tôi đã sử dụng các hằng số phân li nhiệt động của axit fumaric và các hệ số hoạt độ xác định được bằng thực nghiệm đã được tiến hành cẩn thận trong [7]. Kết quả tính khá phù hợp với kết quả đo thực nghiệm pH. Trong ví dụ 2&3, đã so sánh kết quả tính theo ĐKP với kết quả tính theo phương pháp khác đã được tiến hành trong [8] và kết quả đo thực nghiệm. Nhìn chung, các kết quả của chúng tôi với kết quả tính trong [8] là phù hợp và cũng phù

hợp với thực nghiệm. Trường hợp ngoại lệ trong ví dụ 3 cho thấy các kết quả tính khác nhiều so với kết quả thực nghiệm. Điều này như đã giải thích trong [8] có thể là do các hằng số cân bằng dùng để tính toán chưa phải là giá trị chính xác. Việc tính toán theo hệ số hoạt độ đo được bằng thực nghiệm như trong ví dụ 1, hoặc theo lực ion biến đổi trong quá trình tính lặp đều cho kết quả thỏa mãn. Ở ví dụ 4, các tác giả khác [10] cũng tính lặp theo ĐKP (không tính ảnh hưởng lực ion) nhưng xuất phát từ trạng thái ban đầu và chọn nghiệm ngẫu nhiên theo hai chiều pH từ 0 và pH từ 14. Kết quả tính trong bảng ví dụ 4 cho thấy việc tính theo thành phần giới hạn ứng với các thời điểm chuẩn độ đã rút ngắn nhiều số lần tính lặp. Điều này có ý nghĩa thực tế đối với người học hoá phân tích vì một mặt giúp hiểu hiện tượng hoá học, mặt khác thuận lợi khi tính tay.

Cũng như trong [1],[2], ở đây cũng thấy trong mọi trường hợp tính lặp đều cho kết quả hội tụ. Việc kiểm tra cũng cho thấy các kết quả tính phù hợp khá tốt với các kết quả đo thực nghiệm và tính theo các phương pháp khác.

KẾT LUẬN

Đã lập chương trình tính theo ngôn ngữ Pascal để tính cân bằng trong các hệ axit-bazơ nhiều cấu tử (đơn axit, đơn bazơ, đa axit, đa bazơ) bằng phương pháp tính lặp theo điều kiện proton. Chương trình có thể được sử dụng để tính cho các hệ khác nhau: từ các hệ đơn giản (đơn axít, đơn bazơ) cho đến các hệ rất phức tạp (hỗn hợp đa axít, muối axít, đa bazơ v.v...). Trong mọi trường hợp tính (không tính lực ion, lực ion cố định, lực ion biến đổi khi lặp) áp dụng cho các ví dụ phức tạp khác nhau đều cho kết quả hội tụ và phù hợp tốt với kết quả thực nghiệm hoặc tính theo phương pháp khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Tinh Dung, Đặng Ứng Vận, Hồ Văn Tâm, Lương Thị Thu Hương - Đánh giá thành phần cân bằng trong các hệ phức tạp của axit-bazơ. I. Hệ các đơn axít. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học T-4, N° 2, pp. 1- 8, 2(1999).

2. Nguyễn Tinh Dung, Đặng Ứng Vận, Hồ Văn Tâm - Đánh giá thành phần cân bằng trong các hệ phức tạp của axit-bazơ. II. Hỗn hợp bất kỳ của các đơn axít và đơn bazơ. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học T- 4 , N° 3, pp. 18- 24, 12(1999).

3. Nguyễn Tinh Dung, Lương Thu Hương, Đặng Ứng Vận - Tính cân bằng axít-bazơ trong các hệ đa cấu tử. Hội nghị toàn quốc lần thứ ba. Tin học ứng dụng trong Hóa học, Tp HCM 20-21/4/1998, Hội Hóa lý thuyết và Hóa Tin Học Việt Nam, tr. 152-158 (1998).

4. Đặng Ứng Vận - Tin học ứng dụng trong hóa học, NXBGD, Hà nội, 1998.

5. Davies C.W., Hoyle J.- The dissociation constants of calcium hydroxide, J. Chem. Soc. N°1, pp. 233-234 (1951).

6. Kamar N.P. - Izmerenhie parametrov ravnovexii v raxtvorax. J.A.C., 30, N°3, xtr. 421-442 (1975).

7. Nguyen Mau Thuyet - Dissert. Kharcop. 1970.

8. A.A. Bugaevski - Ratxchot ravnovexii v xlojnux sistemax. Xoobshenhie 2. Ratchot pH v sitemax xodecjasic vijestvo, utrastvuiusie v mnovostupentratux proxesxac protonizaxii. J.A.C., 24, N° 2, pp. 309-314 (1969).

9. H.T.S. Britton, G. Welford. J.Chem.Soc., p. 1948 (1937).

10. Li Kean, Tong Shenyang (Dep. Che., Beijing Univ., Beijing, Peop. Rep. China) - A new method for treatment acid-base equillibria. Daxue Huaxue, N° 9, pp. 53-55 (1988).

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH VI LƯỢNG MOLIPĐEN TRONG LƯỢNG LỚN VONFRAM.

STUDY ON THE MICRODETERMINATION OF MOLYBDENUM IN THE PRESENCE OF LARGE AMOUNTS OF WOLFRAM.

Lâm Ngọc Thụ, Lê Văn Dung
Khoa Hoá - Đại học Quốc Gia - Hà Nội

SUMMARY

This paper describes the new extration - Spectrophotometric menthod for microdetermination of molybdenum in the presence of large amounts of wolfram. The selectivity of method depents on the used aquous - acetone medium. Various factors influencing complex-formation of molybdenum ion with trixyazobenzene are considered. Method permits to determine molybdenum in wolfram in the ration of 1 to 1600 with error of ≤ 4%. If anionid is using, the selectivity is increasing of two times.

I. MỞ ĐẦU.

Xác định vi lượng và siêu vi lượng Mo trong lượng lớn W là một trong những nhiệm vụ bức thiết của hoá học phân tích, nhằm thoả mãn nhu cầu phát triển công nghiệp. Zhang, Zhu đã dùng sắc ký lỏng hiệu quả cao để xác định 10 μg. Mo khi có mặt W ở lượng lớn hơn 10 lần [1]. Chất trao đổi ion lỏng đã được sử dụng để xác định Mo khi W có mặt ở lượng lớn hơn 200 lần [2]. Các nhà phân tích Trung Quốc đã nghiên cứu phức bậc 3 của Mo và W khi chúng cùng tồn tại [3], đồng thời nghiên cứu khuynh hướng polime hoá và khả năng tạo phức khác nhau của các dạng trùng hợp để xác định Mo trọng lượng lớn W [4]. Braun đã xác định lượng lớn Mo, W trong bột đa kim loại và trong các vật liệu để luyện hợp kim và thép chịu nhiệt [5].

Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu sử dụng trioxiazobenzen (TOAB) để xác định vi lượng molipden trong lượng lớn W trong môi trường nước - axêtôn.

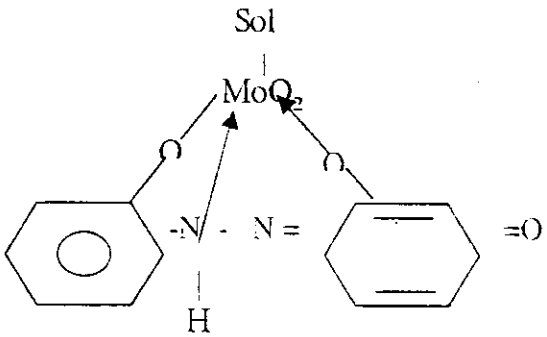
II. HÓA CHẤT - DỤNG CỤ.

Dung dịch Na_2MoO_4 10^{-3}M; TOAB được pha trong etanol; dung dịch Na_2WO_4 ở các nồng độ khác nhau pha trong NaOH 0,5 M; các dung dịch đệm pH, axêtôn tinh khiết, toluen, anionit. Máy ghi phổ hấp thụ UV - VIS - NIR - SCANNING spectrophotometer của hãng Simadzu Nhật Bản, cuvet thạch anh có chiều dày l = 10 mm.

III. KẾT QUẢ THẢO LUẬN.

1. Khảo sát ảnh hưởng pH đến phổ hấp thụ của phức Mo (VI) - TOAB.

Điều chế các dung dịch TOAB 4.10^{-5}M phức Mo (VI) - TOAB với [MoVI] - 2 [TOAB] = 8.10^{-5}M; pH thay đổi từ 1 đến 5. Ghi phổ hấp thụ trong vùng có bước sóng từ 360 nm đến 700 nm, dung dịch so sánh là nước cất. Kết quả phù hợp với kết qua công trình [6] phức tạo thành có cấu trúc như sau:



2. Khảo sát phổ hấp thụ của TOAB và phức TOAB với Mo (VI) và W (VI) trong môi trường nước và trong môi trường nước - axêtôn ở pH = 3

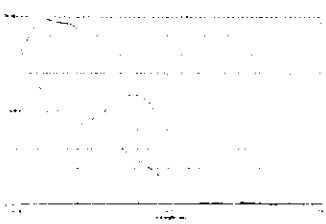
Điều chế dãy dung dịch pH = 3; TOAB 4.10^{-5}M; Mo(VI) 8.10^{-5}M - TOAB 4.10^{-5}M, W(VI) 8.10^{-5}M - TOAB 4.10^{-5}M. Ghi phổ hấp thụ của các dung dịch trong vùng 360 đến 700 nm; dung dịch so sánh là nước cất. Phổ ghi được trên hình 1. Từ hình 1 chúng tôi thấy sự ảnh hưởng rất lớn của W khi phân tích Mo. Như vậy không thể phân tích được lượng nhỏ Mo trong lượng lớn W trong điều kiện này. Để loại ảnh hưởng của W chúng tôi sử dụng môi trường nước - axêtôn pH = 3 và kết quả thu được là : khi tăng dần hàm lượng axêtôn thì phổ hấp thụ của phức W(VI) - TOAB dần về hình dạng phổ hấp thụ của TOAB. Trong khi đó Mo(VI) tạo phức tốt với TOAB ở lượng axêtôn từ 20 đến 40% theo thể tích. Trên hình 2 là phổ hấp thụ của TOAB; Mo(VI) - TOAB; W(VI) -TOAB ở pH=3; 30% V axêtôn. Như vậy trong điều kiện này ta có thể phân tích được vi lượng Mo trong lượng lớn W.

Nguyên nhân của sự khác nhau này là W(VI) tồn tại dưới dạng anion $H_3W_6O_{21}^{3-}$ [7]. Do có phản ứng trùng hợp :

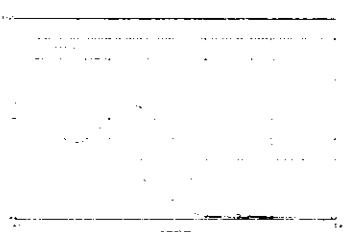
$$6\ WO_4^{2-} + 9H^+ \Leftrightarrow H_3W_6O_{21}^{3-} + 3H_2O$$

Mo(VI) tồn tại dưới dạng cation MoO_2^{2+} tạo phức tốt với TOAB.

Phức thu được chiết tốt lên dung môi hữu cơ toluen và có thành phần phức là Mo (VI) : TOAB = 1:1 cả ở trong pha nước và trong pha hữu cơ.



Hình 1: Phổ hấp thụ trong môi trường nước
1: TOAB
2: W (VI) - TOAB
3: Mo (VI) - TOAB

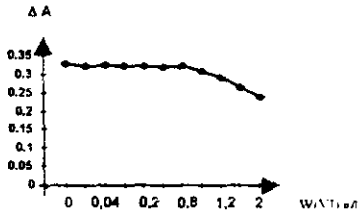


Hình 2: Phổ hấp thụ trong môi trường nước - axêtôn
1: TOAB
2: W (VI) - TOAB
3: Mo (VI) - TOAB

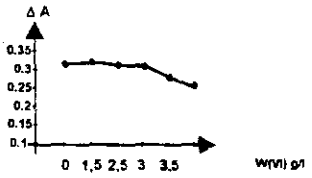
3. Khảo sát ảnh hưởng của W(VI) đến mật độ quang của phức Mo(VI)- TOAB.

Điều chế dãy dung dịch 25% axêtôn; pH = 3; [Mo(VI)] = 1 mg/l; TOAB = 4.10^{-5}M và lượng W(VI) thay đổi từ 0 đến 2000 mg/l trong bình 25 ml. Chiết bằng 5 ml toluen, đo mật độ quang tại λ = 490 nm. Kết quả biểu thị trên hình 3 và khi [W(VI)] ≤ 800 mg/l thì không ảnh hưởng đáng kể đến mật độ quang.

Do dạng tồn tại của Mo(VI) ở cation và W(VI) ở anion. Vì vậy chúng tôi sử dụng anionit để loại ảnh hưởng của W. Kết quả dẫn ra trên hình 4 và khi [W(VI)] ≤ 3000 mg/l thì không ảnh hưởng đáng kể đến mật độ quang.



Hình 3: ảnh hưởng của W(VI) đến mật độ quang của phức Mo(VI) - TOAB



Hình 4: ảnh hưởng của W(VI) đến mật độ quang của phức Mo(VI) - TOAB khi qua anionit

4. Lập đường chuẩn xác định molipđen .

Pha dãy dung dịch trong bình 25 ml với 25% axêtôn; pH=2 đến 3, [TOAB] = 4.10^{-5}M; W(VI) = 800 mg/l; [Mo(VI)] thay đổi từ 0,5 đến 3 mg/l chiết bằng 5 ml toluen và đo mật độ quang của các dung dịch phức, lấy dung dịch thuốc thử TOAB chiết lên toluen làm so sánh. Phương trình hồi qui thu được là :

$$A = 0.317\ C - 0.001;\ r = 1,00;\ So^2 = 1,5.10^{-5}$$

5. Phân tích molipđen trong mẫu tự tạo .

Pha dãy dung dịch có pH = 2 ÷3; 25% axêtôn; [W(VI)] = 800 mg/l; [TOAB] = 4.10^{-5}M; [Mo(VI)] thay đổi như bảng 1. Kết quả được dẫn ra trong bảng 1.

Bảng 1 : Kết quả phân tích Mo trong mẫu tự tạo

[Mo(VI)] mg/l	[W(VI)] mg/l	pH	% $V_{axêtôn}$	n	C	S	C±ô
0,50	800	2 ÷ 3	25	5	0.48	0.02	0,48÷0,03
2,00	800	2 ÷3	25	5	2,08	0.06	2,08±0,08

IV. Kết luận .

Chúng tôi đã nghiên cứu sự tạo phức của Mo(VI); W(VI) với TOAB trong môi trường nước - axêtôn với kết quả thu được là trong điều kiện 25% axêtôn; pH = 3 thì Mo(VI) tồn tại dưới dạng MoO_2^{2+} và tạo phức tốt với TOAB còn W(VI) tồn tại dưới dạng $H_3W_6O_{21}^{3-}$ tạo phức kém với TOAB. Như vậy có cơ sở để kết luận là có thể tăng độ chọn lọc của phương pháp xác định vi lượng Mo trong lượng lớn W nhờ cột ionit. Từ những dữ liệu thực nghiệm thu được chúng tôi đã phân tích Mo (VI) trong mẫu tự tạo với kết quả thu được là với Mo(VI)/W(VI) ≤ 1/1600 thì sai số của pháp xác định ≤ 4%. Nếu sử dụng cột anionit độ lựa chọn của phương pháp sẽ tăng lên gấp đôi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO.

1. Zhang X.S. Zhu X.P. Talanta 1986 ,V.33, N°-10, P. 838-840.
2. Menon S. K, Agrawal Y. K. Analyst 1986, V. 111, N°-8, P 911-914.
3. Lin Kun Yan,Yu Ru Quin. Acta. Chim. Chin. 1987,V. 145, -6. P. 584-589.
4. He Xiwen Huarui, Shi Huiming. Chim. J. Chin. Univ 2, 1987, V. 8, N°-9, P. 787-792.
5. Braun C, Thierig D. Erzmetall 1982, Bd. 35, N°-11, S. 559-564.
6. Lâm Ngọc Thụ. The 23th international conference on atomic spectroscopy. Amsterdam 26 june-1 july,1983. Vol-38B, P-196.
7. Яцимирский К.Б., Романов В.Ф. Ж. неорган. химии. 1964, Т. 9. № 6. С. 1578-1583.

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC CỦA MỘT SỐ ION KIM LOẠI : ĐỒNG(II), CHÌ (II), CADIMI (II) VÀ KẼM (II)] VỚI 4-(2-PYRIDYLAZO)-REZOCXIN (PAR) VÀ ỨNG DỤNG CHÚNG VÀO VIỆC PHÂN TÍCH NƯỚC THẢI.

STUDY ON THE COMPLEX FORMATION OF SOME METALIC IONS : COPPER(II), LEAD(II), CADMIUM(II), ZINC(II) WITH 4-(2-PYRIDYLAZO)-REZOCXIN (PAR) AND ITS APPLICATION ON THE ANALYSE OF WASTE WATER.

Dương Quang Phùng, Bùi Thu Thủy, Nguyễn Thanh Thúy,
Nguyễn Thị Nguyệt, Đỗ Văn Huê.
Khoa Hoá , Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

By the analytical spectrophotometric method, we discovered the optimal conditions of complex formation of Me^{2+}(Cu, Pb, Cd, Zn) with PAR in an inert salt medium. Determined the composition of complex, coefficent of molar absortion and stability constant.

Apply the standard line, the quantitative determination of lead in waste water of "Cau Bieu" Electroplate Enterprise HA NOI are detemined. The results are in good agreement with the polarographic method. The quantity of lead is higher than the national standard allowed to drain water away to surroundings.

Cho đến nay, ở nước ta chưa có công trình nào nghiên cứu đầy đủ về sự tạo phức của PAR với các ion đồng (II), chì (II), cadimi (II) và kẽm (II).Trên thế giới đã có một số tác giả [1- 4] đã nghiên cứu, nhưng mỗi tác giả thông báo kết quả của mình nghiên cứu được về điều kiện tối ưu để tạo phức và thành phần phức của chúng cũng khác nhau. Để có thể ứng dụng được các phức của các ion này với PAR vào việc xác định hàm lượng đồng, chì, cadimi và kẽm trong nước thải của một số xí nghiệp mạ xung quanh Hà Nội gây ô nhiễm ra môi trường xung quanh nhất thiết phải biết chắc chắn thành phần của phức ở giá trị pH tối ưu tạo phức.

Để thực hiện được mục đích trên, chúng tôi đã nghiên cứu sự tạo phức của PAR với các ion đồng (II), chì (II), cadimi (II) và kẽm (II) và ứng dụng chúng vào việc xác định hàm lượng chì trong nước thải sau khi đã mạ xong thải ra môi trường xung quanh.

Trong thông báo này chúng tôi thông báo một số kết quả bước đầu thu được.

I.HÓA CHẤT, DỤNG CỤ VÀ MÁY ĐO.

- Pha chế các dung dịch $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, HNO_3, NaOH và PAR từ các hóa chất tinh khiết phân tích. Sau đó được xác định lại nồng độ bằng phương pháp chuẩn độ complexon [5].
- Chuẩn bị dung dịch phức: Lấy một thể tích chính xác dung dịch PAR và $Me(NO_3)_2$ có nồng độ xác định cho vào cốc có vạch chia đến 10 ml, thêm một lượng hỗn hợp dung dịch HNO_3 và NaOH có pH gần với pH cần phải điều chỉnh để khi nhúng điện cực kép của máy pH vào ngập bầu điện cực. Sau đó điều chỉnh pH bằng HNO_3 hoặc NaOH đến giá trị pH cần thiết lập, chuyển hỗn hợp dung dịch từ cốc vào bình định mức 10 ml, thêm hỗn hợp dung dịch HNO_3 và NaOH có pH như đã thiết lập ở trên.
- Giá trị pH của các dung dịch phức được đo trên máy pH- Meter do hãng TOA (Nhật) sản xuất.
- Phổ hấp thụ điện tử của PAR và của phức được đo trên máy UV-Visible Recording Spectrophotometer 160 A do hãng SHIMADZU Nhật sản xuất.

- Giá trị mật độ quang của các dung dịch phức được đo trên máy Spectrophotometer-724 do Trung Quốc sản xuất.
- Các thông số về kết quả phân tích nước thải được đo trên máy cực phổ 757 VA Computrace do hãng Metrohm, Thụy Sĩ sản xuất.

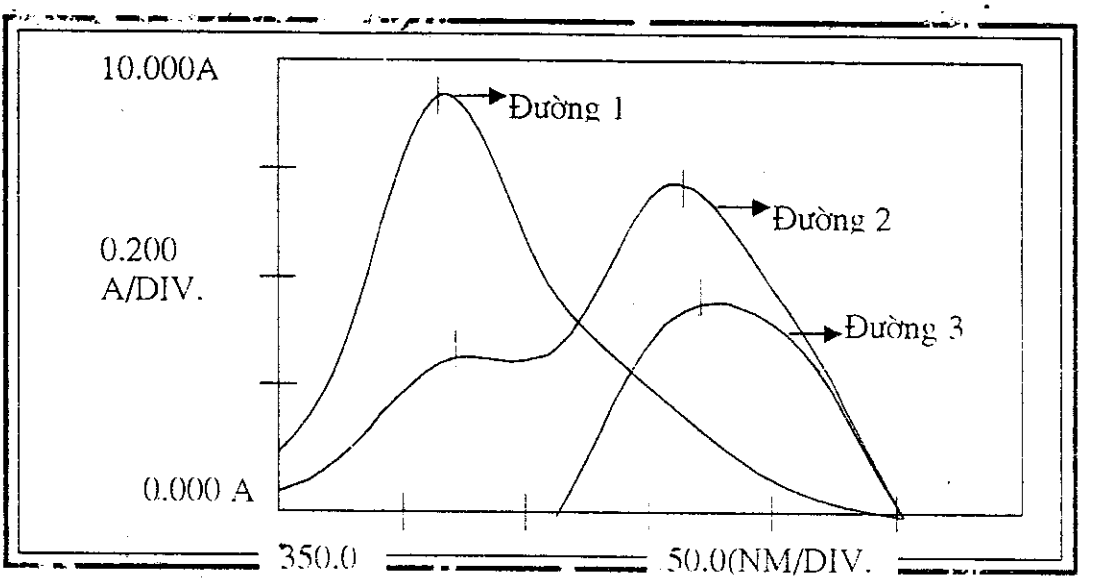
II. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

I.Kết quả nghiên cứu cơ bản về sự tạo phức PAR-Pb(II)

a.Hiệu ứng tạo phức giữa PAR-Me^{2+} (Me: Cu, Pb, Cd, Zn):

Khi cho thêm từng ion kim loại Me vào dung dịch PAR (ở pH tối ưu) thì thấy có sự chuyển dịch bước sóng hấp thụ cực đại:

Ví dụ kết quả sự tạo phức giữa PAR-Pb(II) được thể hiện trên hình:



Hình: Phổ hấp thụ điện tử của thuốc thử PAR và phức PAR-Pb(II)
Đường 1 : Phổ của PAR 2.10^{-5}M so sánh với nước .
Đường 2 : Phổ của phức PAR-Pb(II) so sánh với dung dịch nước có pH = 7,30
Đường 3 : Phổ của phức PAR-Pb(II) so sánh với dung dịch PAR ở pH = 7,30

Từ hình cho thấy khi thêm một lượng chì vào dung dịch thuốc thử PAR thì thấy có sự chuyển dịch bước sóng hấp thụ cực đại từ 413 nm (dung dịch PAR-Đường 1) đến 516 nm (dung dịch phức PAR-Pb(II)-Đường 2). Điều đó chứng tỏ có sự tạo phức giữa Pb(II) với PAR.

Các phức tạo thành ở pH tối ưu được thiết lập bằng môi trường muối trơ, bằng cách điều chỉnh pH nhờ HNO_3 hoặc NaOH. Như vậy có sự tạo phức giữa Me^{2+} với thuốc thử PAR, điều này phù hợp với các công trình đã công bố trước đây [1, 3, 4] chỉ khác ở chỗ môi trường được thiết lập ở hệ đệm.

b.Tìm các điều kiện tạo phức tối ưu.

-Thời gian bền màu:Các phức giữa Me^{2+} với PAR hình thành ngay sau khi trộn và thiết lập pH tối ưu. Màu của phức ổn định trong khoảng thời gian (10-15) giờ, như vậy rất thuận tiện cho việc nghiên cứu phức bằng phương pháp trắc quang..Nhưng mật độ quang (màu) của phức bị giảm khi nhiệt độ phòng tăng, chính vì vậy chúng tôi phải để máy, các dung dịch ban đầu để tạo phức ở trong phòng điều hoà nhiệt độ: $t=23^0$ C = const.

-Khoảng pH tối ưu:Đã tìm được khoảng pH tạo phức tối ưu của tất cả các hệ phức nghiên cứu (xem trong bảng).

c.Xác định thành phần phức.

Bằng các phương pháp xác định thành phần độc lập nhau (Tỷ số mol, Hệ đồng phân tử gam, Staric-Bacbanel) với các nồng độ khác nhau đã tìm được tỷ lệ PAR / Me^{2+} ở giá trị pH tối ưu tạo phức. Ngoài ra phương pháp Staric-Bacbanel cho biết các phức trong hệ PAR-Me^{2+} là các phức đơn nhân (xem kết quả ở bảng).

d.Xác định các thông số định lượng của phức tạo thành.

-Xác định hằng số bền (lgβ) của các phức trong hệ Me^{2+}-PAR: Nhờ có việc xác định cơ chế tạo phức, cho thấy rằng trong tất cả các hệ phức nghiện cứu được dạng HR^- của thuốc thử PAR tham gia vào tạo phức. Và tính được hằng số bền (lgβ) được trình bầy trong bảng.

-Xác định hệ số hấp thụ nguyên tử gam

Chúng tôi đã lập trình tính hệ số hấp thụ phân tử gam của phức theo phương pháp Cama giải tích trên máy tính .Chương trình tính đã được kiểm tra và cho kết quả trùng với kết quả tính bằng tay. Chương trình tính này có thể áp dụng cho việc tính hệ số hấp thụ phân tử gam của các phức tỷ lệ 1:1 (đối với các phức tỷ lệ khác chỉ cần thay công thức tính B và ε). Kết quả tính được trình bầy ở bảng.

Bảng:Các thông số định lượng của thuốc thử (PAR) và phức PAR- Me^{2+} xác định được bằng phương pháp trắc quang

SỐ TT	Tên ligan hoặc phức	Nồng độ (C_M)		λ nm	pH tối ưu	Thành phần			Theo phương pháp Cama	
		PAR	Me(II)			Tỉ số mol	Hệ đồng phân tử	Staric-Bacbanel	ε	lgβ
1	PAR	$1,0.10^{-5}$		413	7,30				11513.89	
2	PAR-Cu(II)	$1,0.10^{-5}$	$1,0.10^{-5}$	515	9,50	2;1	2:1	2:1 (đơn nhân)	76216 ± 412	17,5 ± 0,6
3	PAR-Pb (II)	$1,0.10^{-5}$	$1,0.10^{-5}$	516	7,30	1:1	1:1	1:1 (đơn nhân)	25381 ±131	5,69 ±0,01
4	PAR-Cd(II)	$2,0.10^{-5}$	$1,0.10^{-5}$	493	11,3	2;1	2:1	2:1 (đơn nhân)	72311 ± 405	18,8 ± 0,5
5	PAR-Zn(II)	$1,0.10^{-5}$	$1,0.10^{-5}$	495	10,50	2;1	2:1	2:1 (đơn nhân)	71234 ± 394	15,9 ± 0,4

2.Nghiên cứu ứng dụng.

Chúng tôi đã xây dựng được đường chuẩn xác định chì khi có mặt các ion cản dưới giới hạn ảnh hưởng: $A_{Pb}= (0,0025 \pm 0,0018) + (25483,5164 \pm 0,0106) C_{PB}$

Để ứng dụng phương pháp trắc quang xác định chì trong một số nguồn nước thải, chúng tôi phân tích các mẫu nước thải lấy ở khu vực xung quanh xí nghiệp mạ Cầu Bieu Hà Nội nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm tại đây. Đặc điểm của mẫu có màu xanh, cặn có màu trắng và có trị số pH < 2,7. Chúng tôi xây dựng quy trình phân tích chì trong hỗn hợp đồng(II), cadimi(II)và kẽm(II): làm giầu và che các ion này bằng NH_4CN ở pH thích hợp và xác định hàm lượng chì trong các mẫu nước thải lấy ở các địa điểm khác nhau theo đường chuẩn trên. Sau khi xử lý thống kê thu được hàm lượng trung bình: (72,52 ± 8,37) μ g/l ≈ (73 ± 8) μ g/l. Như vậy hàm lượng chì có trong khu vực xí nghiệp mạ Cầu Bieu cao hơn hàm lượng chì cho phép so với tiêu chuẩn nhà nước đề nghị xí nghiệp phải xử lý chì trước khi thải ra môi trường xung quanh.

KẾT LUẬN

1-Phát hiện được sự tạo phức giữa Me^{2+} và PAR cùng các điều kiện tối ưu cho sự tạo phức .

2-Xác định được thành phần phức .

3-Xác định được cơ chế tạo phức và đưa ra cấu trúc giả định của các phức

4-Xác định được các thông số định lượng của phức : K_{kb} , β, ε .

5-Xác định được một số ion gây cản trở cho quá trình tạo phức của PAR với Chì và đề xuất một số biện pháp để giảm tối thiểu sự ảnh hưởng của các ion này và xây dựng được đường chuẩn thể hiện sự phụ thuộc mật độ quang của phức chì vào nồng độ chì.

6.Bước đầu chúng tôi đã tiến hành xác định hàm lượng chì có trong nước thải của xí nghiệp mạ cầu Bieu Hà Nội theo đường chuẩn xây dựng được cho kết quả phù hợp với phương pháp cực phổ và thấy rằng hàm lượng chì trong nước thải của xí nghiệp mạ Cầu Bieu thải ra môi trường xung quanh cao hơn tiêu chuẩn nhà nước cần phải xử lý trước khi thải ra môi trường xung quanh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1.**Kleckova Z., Larogovana M., Havel J.** Spectrophometric Study Complex Equilibiria and Determination of Lead (II) with 4-(-2-pyridylazo) resorcinol. Collection Czechoslov. Chemical. Comunications. Vol. 43, pp.3163-3165. 1978.

2.**Nylec Brany**. Comell University of United States Agency for InternationnalDevelopment. The nature and propertites of soil (Nineth Edition). 1992 of Millan Publishing Company New York, Collier Macmillan Publishers, London, 1994.

3.**Hzilickova M., Sommer L.** 4-(2-pyrilazo) Resorcin als Chelatometrischer indikator. Collect. Czech. Comunications. Vol.26, p. 2189-2205, 1961.

4.**Ales Hrdlieka and Marie Langova**. Complex Equilibria and Spectrophotometric Determination of Copper with 4-(2-pyridilazo) resorcinol.Collect. Czech. Chemical. Comunications. Vol 45, pp.1502-1524. 1980.

5.**Schwarzenbach G. , Flaschka H**. Chuẩn độ phức chất. Nxb. Khoa học kỹ thuật Hà Nội, 1978.

XÁC ĐỊNH ĐỘ NHẠY TRẮC QUANG (LƯỢNG TỐI THIỂU XÁC ĐỊNH ĐƯỢC) CỦA PHẢN ỨNG MÀU GIỮA Bi^{3+} VÀ I^- TRONG MÔI TRƯỜNG NaCl.

SPECTROPHOTOMETRIC SENSIBILITY (DETERMINATION OF MINIMUM AMOUNT) OF COLOUR REACTION BETWEEN Bi^{3+} AND I^- IN NaCl MEDIUM.

Nguyễn Tinh Dung, Đặng Xuân Thư, Huỳnh Văn Trung

SUMMARY

By the statistical method, the sensibility of the colour complex Bi^{3+} - I^- in NaCl medium (concentrations from 0.2 M to 4.2 M, according to the ionic strength varried from 2.3 to 6.3) are determined. The sensibility calculation results as Senden are in a good agreement with [2], but the statistical value decreased one stage.

Độ nhạy trắc quang là một thông số quan trọng trong việc đánh giá thuốc thử phân tích cũng như đánh giá sai số trong chuẩn độ trắc quang [1,2]. Trong các tài liệu trước đây có rất ít công trình nghiên cứu về đánh giá độ nhạy của phức màu giữa Bi^{3+} và I^-. Đặc biệt là việc xem xét sự phụ thuộc của độ nhạy trắc quang vào lực ion và môi trường ion thì có rất ít tài liệu đề cập tới.

Trong thông báo này chúng tôi nghiên cứu sự phụ thuộc độ nhạy của phản ứng giữa ion Bi^{3+} với ion I^- trong môi trường muối NaCl. Trong thông báo trước [5] đã nghiên cứu quy luật phân bố kết quả đo mật độ quang của phức màu Bi^{3+} - I^- trên phổ quang kế 724. Phương pháp đánh giá độ nhạy cho kết quả tin cậy được thừa nhận là phương pháp thống kê [3]. Độ nhạy được coi là nồng độ tối thiểu còn có khả năng xác định được bằng phương pháp trắc quang. Giá trị mật độ quang tối thiểu còn có thể đo được A_{min} được chấp nhận là giá trị tại đó sai số tuyệt đối của phép đo mật độ quang không vượt quá 50% đại lượng xác định (ứng với độ tin cậy và số thí nghiệm đã cho): chẳng hạn, ứng với độ tin cậy α=0,95 với số phép đo n ta có sai số tuyệt đối

$$\varepsilon_{0,95} = t_{\alpha,k}\, s_A/\sqrt{n} \qquad (1)$$

ở đây, $t_{\alpha,k}$ là hàm phân bố Student, s_A là độ lệch chuẩn của phép đo $S_A = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \frac{(A_i - \bar{A})^2}{(N-1)}}$.

Với n=3 thì $\varepsilon_{0,95}$=2,5.s_A khi đó A_{min}= 5.s_A (2)

Với n=5 thì $\varepsilon_{0,95}$=1,24.s_A khi đó A_{min}= 2,5.s_A (3)

Bằng cách giải hệ các phương trình (2) hoặc (3) với phương trình liên hệ :

$$s_A = f(A) \qquad (4)$$

có thể đánh giá A_{min}, và từ sự phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ A=f(C) có thể đánh giá được giá trị nồng độ tối thiểu xác định được.

Để đánh giá độ nhạy trắc quang của phản ứng màu giữa Bi^{3+} và I^- chúng tôi tiến hành đo giá trị mật độ quang của dung dịch phức màu trong hệ có nồng độ Bi^{3+} trong khoảng từ $1,1.10^{-6}$ M đến $183,3.10^{-6}$ M; nồng độ của KI duy trì là 0,544 M cho mọi dung dịch;

Bảng 1 Kết quả đánh giá độ nhạy trắc quang đối với hệ Bi^{3+} và I^- khi có mặt NaCl

Stt	C_{NaCl}	Lực ion	λ_{max}(nm)	Phương trình phụ thuộc SA=f(A)	A=f(C)	Độ nhạy(A1, C1 khi chọn n=5 A2,C2 khi chọn n=3)
1	0.2 M	2.2869	460	S_A=(0.012179±0.001127) *A^2 - (0.009977±0.001938)*A +(0.002924±0.000582)	A=(10701.43± 9.94)*C	A1=0.0051 C1=0.4726.1e-6 A2=0.0099 C2=0.9270.1e-6
2	0.4 M	2.4869	460	S_A=(0.011134±0.000962) *A^2 - (0.008617±0.0011638)*A +(0.002695±0.000487)	A=(10603.23± 9.72)*C	A1=0.0047 C1=0.4407.1e-6 A2=0.0092 C2=0.8662.1e-6
3	0.6 M	2.6869	460	S_A=(0.012421±0.001156) *A^2 - (0.009401±0.001952)*A +(0.002659±0.000575)	A=(10511.08± 5.65)*C	A1=0.0046 C1=0.4380.1e-6 A2=0.0090 C2=0.8599.1e-6
4	0.8 M	2.8869	460	S_A=(0.013423±0.001214) *A^2 - (0.010364±0.002025)*A +(0.002789±0.000590)	A=(10398.44± 10.41)*C	A1=0.0048 C1=0.4637.1e-6 A2=0.0094 C2=0.9088.1e-6
5	1.0 M	3.0869	460	S_A=(0.011441±0.000874) *A^2 - (0.007650±0.001450)*A +(0.002377±0.000420)	A=(10317.32± 11.06)*C	A1=0.0041 C1=0.4001.1e-6 A2=0.0081 C2=0.7878.1e-6
6	1.2 M	3.2869	460	S_A=(0.013972±0.001341) *A^2 - (0.011076±0.002348)*A +(0.003007±0.000715)	A=(10217.87± 9.61)*C	A1=0.0052 C1=0.5081.1e-6 A2=0.0102 C2=0.9948.1e-6
7	1.4 M	3.4869	460	S_A=(0.014298±0.001177) *A^2 - (0.011362±0.002035)*A +(0.003014±0.000612)	A=(10116.53± 12.55)*C	A1=0.0052 C1=0.5141.1e-6 A2=0.0102 C2=1.0061.1e-6
8	1.6 M	3.6869	460	S_A=(0.015412±0.001717) *A^2 - (0.012956±0.002945)*A +(0.003265±0.000878)	A=(10044.82± 16.70)*C	A1=0.0056 C1=0.5594.1e-6 A2=0.0110 C2=1.0919.1e-6
9	1.8 M	3.8869	455	S_A=(0.015193±0.001569) *A^2 - (0.012380±0.02676)*A	A=(9965.13± 3.73)*C	A1=0.0055 C1=0.5525.1e-6 A2=0.0108 C2=1.0794.1e-6

				+(0.003196±0.000795)		
10	2.0 M	4.0869	455	S_A=(0.014929±0.001640) *A^2 - (0.011980±0.002771)*A +(0.003140±0.000815)	A=(9874.40± 6.00)*C	A1=0.0054 C1=0.5482.1e-6 A2=0.0106 C2=1.0717.1e-6
11	2.325	4.4119	455	S_A=(0.014135±0.001062) *A^2 - (0.010558±0.001771)*A +(0.002882±0.000518)	A=(9776.47± 3.77)*C	A1=0.0050 C1=0.5094.1e-6 A2=0.0098 C2=0.9982.1e-6
12	2.725	4.8119	455	S_A=(0.013358±0.000960) *A^2 - (0.009646±0.001592)*A +(0.002688±0.000460)	A=(9684.36± 4.94)*C	A1=0.0047 C1=0.4804.1e-6 A2=0.0091 C2=0.9427.1e-6
13	3.0 M	5.0869	455	S_A=(0.014709±0.001324) *A^2 - (0.011316±0.002173)*A +(0.002988±0.000621)	A=(9586.43± 2.85)*C	A1=0.0052 C1=0.5379.1e-6 A2=0.0101 C2=1.0528.1e-6
14	3.25M	5.3369	450	S_A=(0.015445±0.001381) *A^2 - (0.011808±0.002244)*A +(0.003020±0.000635)	A=(9486.65± 3.93)*C	A1=0.0052 C1=0.5490.1e-6 A2=0.0102 C2=1.0735.1e-6
15	3.57M	5.6569	450	S_A=(0.014440±0.001252) *A^2 - (0.010605±0.002014)*A +(0.002862±0.000564)	A=(9395.02± 1.49)*C	A1=0.0049 C1=0.5264.1e-6 A2=0.0097 C2=1.0314.1e-6
16	3.8M	5.8869	450	S_A=(0.014891±0.001495) *A^2 - (0.011127±0.002382)*A +(0.002958±0.000661)	A=(9303.13± 2.11)*C	A1=0.0051 C1=0.5489.1e-6 A2=0.0100 C2=1.0746.1e-6
17	4.0M	6.0869	450	S_A=(0.013491±0.001043) *A^2 - (0.009746±0.001648)*A +(0.002735±0.000454)	A=(9219.21± 4.88)*C	A1=0.0047 C1=0.5134.1e-6 A2=0.0093 C2=1.0073.1e-6
18	4.2M	6.2869	445	S_A=(0.013888±0.001589) *A^2 - (0.010352±0.002484)*A +(0.002844±0.000676)	A=(9126.38± 2.76)*C	A1=0.0049 C1=0.5387.1e-6 A2=0.0096 C2=1.0559.1e-6

nồng độ NaCl thay đổi từ 0,2 M đến 4,2 M (lực ion tương ứng thay đổi từ 2,3 đến 6,3) trong dung dịch H_2SO_4 0,5M với sự có mặt của axit ascobic và K_2SO_5. Đối với mỗi lực ion khác nhau(nồng độ NaCl khác nhau) chúng tôi tiến hành đo 33 đến 34 dung dịch có nồng độ Bi^{3+} khác nhau. Mỗi dung dịch đo khoảng 100 đến 130 giá trị mật độ quang. Sau đó với mỗi lực ion chúng tôi xây dựng sự phụ thuộc $S_A = f(A)$. Đồ thị phụ thuộc $S_A = f(A)$ có dạng bậc 2: $S_A = a.A^2 + b.A + c$. Bằng phương pháp bình phương tối thiểu [1,4] có thể đánh giá a,b,c. Trong khu vực nghiên cứu đồ thị sự phụ thuộc A=f(C) có dạng bậc nhất A=a.C . Các kết quả được trình bày trên bảng 1.

Các kết quả thu được cho thấy:

1. Khi nồng độ NaCl tăng trên 3,25M thì bước sóng hấp thụ cực đại chuyển từ 460nm về 450nm. Trong thực tế độ bền của phức Bi^{3+}-Cl^- ($lg\beta_6$=7,36) rất bé so với độ bền của phức Bi^{3+}- I^- ($lg\beta_6$=18,9), vì vậy việc tăng nồng độ Cl^- cũng không ảnh hưởng đến sự tạo phức của Bi^{3+}- I^-. Vì vậy việc thay đổi ít nhiều độ hấp thụ của dung dịch là do ảnh hưởng của môi trường muối.

2. Nhìn chung độ nhạy của phức Bi^{3+}- I^- tăng lên ít nhiều cho đến nồng độ NaCl 1M (I=3,1)và sau đó thì giảm.Phương trình hồi quy giữa độ nhạy và nồng độ NaCl có dạng:

$C = -0.000004.C^6 + 0.0002C^5 - 0.0016C^4 - 0.0096C^3 + 0.241C^2 - 1.0367C + 5.5787$

và giữa độ nhạy và lực ion có dạng:

$C = 0.0266I^6 - 0.7923I^5 + 9.5542I^4 - 59.666I^3 + 202.97I^2 - 355.19I + 253.66$

Trong [6] có nghiên cứu sự phụ thuộc độ nhạy của phức Bi^{3+}- I^-trong môi trường muối KNO_3, kết quả cho thấy quy luật độ nhạy giảm khi lực ion tăng.

3. Theo Senden [2] độ nhạy cỡ 0,015-0,020 µBi/cm².ứng với cỡ $9.6.10^{-8}$M. Kết quả chúng tôi tính theo Senden hoàn toàn phù hợp. Tuy vậy độ nhạy tính theo phương pháp thống kê giảm nhiều (thường là 1 bậc) so với độ nhạy Senden. Điều này dễ hiểu vì A_{min}>>0.001.

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp thống kê đã xác định độ nhạy của phức màu Bi^{3+}- I^- trong môi trường muối NaCl (nồng độ giao động từ 0,2 - 4,2M, ứng với lực ion từ 2,3-6,3). Độ nhạy tăng theo nồng độ muối đến 1M và sau đó giảm. Độ nhạy theo Senden phù hợp với giá trị tài liệu. Tuy vậy giá trị thống kê giảm đi một bậc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bulatov M.I.Kalinkin I.P.Practicheskoie rucovostvo po photokolorimetricheskim is pectrophotometriseskim metodam analiza " Khimia ". L.1978.

2.E.Senden. Kolorimetricheskie metodu oprezelenhia xledov metalov. " Mir".1964.

3.Blank A.B., J.A.C. 1962. T17, N°9, 1040-1044 (1952)(Russ).

4.Doerffel. Thống kê trong hoá học phân tích. NXB ĐH và THCN. Hà Nội . 1983.

5.Nguyễn Tinh Dung - Đặng Xuân Thư Kiểm tra sựphân bố kết quả đo mật độ quang trên các phổ quang kế FEK-56, Spekol và 724. Hội nghị Hoá Học toàn quốc lần thứ 3. 1998, trang 34.

6. Phạm Mạnh Thảo Nghiên cứu sự phân bố kết qủa đo mật độ quang trên phổ quang kế 724(TQ) và đánh giá độ nhạy trắc quang của phản ứng giữa Bimut(III) và KI. Luận văn Thạc sĩ HPT. 1997

NGHIÊN CỨU CÁC PHỨC ĐA LIGAN TRONG HỆ PAN - AU (III) - L - RƯỢU IZOAMYLIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT - TRẮC QUANG

STUYDY ON THE MULTILIGAND COMPLEXES IN THE SYSTEM: PAN -AU (III) - L - IZ0AMYL ALCOHOL BY EXTRACTION SPECTROPHOTOMETRIC METHOD.

Hồ Viết Quý, Trương Vận, Dương Quang Phùng
Khoa Hoá , Đại học sư phạm Hà Nội.

SUMMARY.

The multiligand complexes in the system: 1-(2-pyridylazo)- 2-naphtol (PAN)- Au (III)-L (L: KBr, KSCN, CH_3COOH, $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$,CCl_3COOH $H_2C_2O_4$, $H_2C_3H_2O_5$, $H_3C_6H_5O_7$) have been studied by extraction spectrophotometric method. The optimal extraction conditions, the composition, molar absorption coefficients of these multiligand complexes in izoamyl alcohol have been determined.

These multiligand complexes have been applicated to analysis the standard materials and the samples of Vietnamese gold ores.

Vàng tồn tại trong tự nhiên dưới nhiều dạng, nhiều thể khác nhau như thể tự do, dạng hạt, thể dạng xâm tán mịn hay vàng cộng kết với các khoáng vật khác như: asenopirit (FeAsS), calaverit (Au Te_2), crennerit (Ag, Au)Te_2 ,chancopirit(CuFeS-$_2$)... Do đó việc xác định chính xác hàm lượng vàng trong quặng đang là vấn đề thời sự. Hiện nay đã có một số công trình nghiên cứu nhằm xác định vi lượng vàng trong một số đối tượng khác nhau. Mỗi phương pháp đều có những ưu nhược điểm riêng [1, 2]

Nghiên cứu sự hình thành và chiết các phức đa ligan bằng phương pháp chiết - trắc quang là một trong những biện pháp có triển vọng để nâng cao độ nhạy, độ chọn lọc của phép phân tích xác định vi lượng vàng.

Trong bài báo này sẽ tổng hợp những kết quả nhận được khi nghiên cứu phức đa ligan trong các hệ 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) -Au (III) -L (L: KBr, KSCN, CH_3 COOH và các dẫn xuất clo của nó (HX), các axit oxalic (H_2B),tactric (H_2A), xitric (H_3A)) - rượu izoamylic bằng phương pháp chiết-trắc quang [3-8]

I. PHẦN THỰC NGHIỆM

Dung dịch $AuCl_4^-$ được pha từ vàng nguyên chất (99,99%) trong hỗn hợp cường thuỷ (HCl: HNO_3 = 3:1). Thuốc thử PAN được tinh chế theo [9]. Dung dịch PAN trong rượu izoamylic được pha từ lượng cân chính xác trên cân phân tích.

Các dung dịch NaOH, HCl, KBr, KSCN, CH_3COOH và các dẫn xuất Clo của nó, các đa axit: oxalic, tactric, xitric được pha từ các hoá chất tinh khiết phân tích (P.A), nồng độ chính xác của chúng được xác định bằng phương pháp chuẩn độ điện thế.

pH của dung dịch được đo trên máy TOA pH - Meter HM 5S (Nhật) hoặc máy pH - Meter RE 357 (Thuỵ Sĩ).

Mật độ quang của dịch chiết được đo trên máy UV-1201 Shimadzu (Nhật) hoặc máy 724 (Trung Quốc).

Kỹ thuật chiết -đo quang được tiến hành theo [3,6]

II. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Hiệu ứng tạo phức đa ligan.

Các số liệu về phổ hấp thụ electron của thuốc thử PAN, Au (III) và các phức đa ligan PAN - Au (III)- L được mô tả ở bảng 1.

Bảng 1. Một số tham số về thuốc thử PAN, Au (III) và các phức đa ligan PAN-Au (III)-L trong rượu izoamylic.

($C_{Au(III)} = C_{PAN} = 2{,}5.10^{-5}$ M; $C_{KBr} = 1.10^{-1} M$; $C_{KSCN} = 3.10^{-1} M$;

$C_{HX} = 3.10^{-3} M$; $C_{H_2B} = 1{,}5.10^{-3} M$; $C_{H_2A} = 4.10^{-3} M$; $C_{H_3A} = 8{,}75.10^{-3} M$)

TT	Thuốc thử, phức đa ligan	pH	λ_{max}	A_{max}	$\varepsilon . 10^{-4}$
1	PAN	-	474	0,413	-
2	Au (III)	5,0	300	0,080	-
3	PAN-Au (III)-Cl	8,5	551	0,222	0,89
4	PAN-Au (III)-Br	8,0	552	0,698	2,82
5	PAN-Au (III)-SCN	8,5	558	0,782	3,13
6	PAN-Au (III)-CH_3COOH	8,0	552	0,335	1,31
7	PAN-Au (III)-CH_2 Cl COOH	7,5	559	0,405	1,63
8	PAN-Au (III)-$CHCl_2$ COOH	7,5	552	0,468	1,86
9	PAN-Au (III)-CCl_3 COOH	7,0	556	0,515	2,01
10	PAN-Au (III)-H_2B	8,5	552	0,665	2,62
11	PAN-Au (III)-H_2A	8,5	552	0,585	2,37
12	PAN-Au (III)-H_3A	9,0	558	0,580	2,29

Kết quả ở bảng 1 cho thấy: khi thêm ligan thứ hai L vào hệ phức PAN - Au (III)- Cl thì đồng thời với sự chuyển dịch cực đại phổ hấp thụ electron (λ_{max}) có sự tăng đáng kể mật độ quang của các phức PAN - Au (III)-L. Điều này được giải thích do ligan thứ hai đã tham gia liên kết với ion trung tâm Au (III) ở bầu phối trí trong. Như vậy trong các hệ nghiên cứu đã tìm thấy hiệu ứng tạo phức đa ligan.

2. Khảo sát các điều kiện chiết tối ưu.

Các phức đa ligan PAN- Au (III) -L được hình thành nhanh, dịch chiết trong rượu izoamylic có độ bền màu cao, mật độ quang ổn định trong thời gian dài (khoảng 120-150 phút). Nghiên cứu sự phụ thuộc mật độ quang của các dịch chiết vào pH cân bằng của pha nước sau khi chiết ở các λ_{max} tương ứng đã xác định được các khoảng pH tạo phức tối ưu. (bảng 2).

3. Thành phần và hệ số hấp thụ phân tử gam (ε).

Dùng các phương pháp tỷ số mol, hệ đồng phân tử gam, để xác định tỷ lệ Au (III): PAN. Dùng phương pháp chuyển dịch cân bằng để xác định tỷ lệ Au (III):L. các kết quả trình bày ở bảng 2.

Hệ số hấp thụ phân tử gam của các phức đa ligan được xác định theo phương pháp

N. P. Koma. Kết quả trình bày ở bảng 1.

4. Ảnh hưởng của các ion cản và xây dựng đường chuẩn

Trong quặng vàng hàm lượng nhiều nguyên tố đi kèm thường vào cỡ vài phần trăm, thậm chí vài chục phần trăm, trong khi đó lượng vàng chỉ vào cỡ vài chục đến vài ppm(g/t). Vì vậy khi nghiên cứu xử dụng một phương pháp phân tích mới cần phải khảo sát ảnh hưởng của các nguyên tố thường đi kèm với vàng. Kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 2.

Đường chuẩn được xây dựng với hàm lượng vàng trong khoảng tuân theo định luật Bia với sự có mặt của các nguyên tố thường đi kèm với vàng dưới giới hạn ảnh hưởng cản trở có dạng: $Ai = 0{,}0133 + 0{,}0326.10^{6} Ci$ đối với phức PAN – Au(III) – SCN và $Ai = 0{,}0101 + 0{,}0232.10^{6} Ci$ đối với phức PAN – Au(III) - H_2A.

Trong đó Ai: mật độ quang của dịch chiết

Ci: nồng độ của $AuCl_4^-$ (M).

Bảng 2: Bảng tóm tắt một số tham số định lượng của các phức đa liganPAN-Au (III)-L.

Hệ phức	$pH_{t.ư}$	PAN:Au: L	Ảnh hưởng của các ion cản.
PAN-Au (III)-Cl	8,5-9,5	1:1	–
PAN-Au (III)- Br	7,6-8,9	1:1:2	Ag: Au =15; Cu: Au = 25; Hg:Au = 40, Pb : Au = 40; Al: Au =130; Fe :Au = 80,
PAN-Au (III)-SCN	8,5-9,8	1:1:2	Ag : Au = 13; Cu: Au =21;Hg:Au = 40. Pb : Au = 35; Fe : Au = 72; Ni:Au = 180.
PAN-Au (III) -CH_3COOH	8,3-9,7	1:1:1	-
PAN-Au (III)-$CH_2ClCOOH$	7,5-8,7	1:1:1	-
PAN-Au (III)-$CHCl_2COOH$	6,9-8,2	1:1:1	-
PAN-Au (III)-CCl_3COOH	6,6-7,9	1:1:1	Cu : Au = 20; Pb: Au = 40; Hg: Au =40; Ag :Au =15; Fe: Au = 60; Al :Au =120.
PAN-Au (III)-H_2B	8,1-9,2	1:1:1	Cu:Au =25; Hg :Au =13; Pb:Au =16; Al :Au =300 ; Fe: Au =8 ; Ni : Au =5;
PAN-Au (III)-H_2A	8,5-9,8	1:1:1	Cu :Au = 25; Hg: Au =20;Ag:Au = 15; Fe:Au =20;Al:Au = 300; Se: Au =125; Te:Au = 250; Ni:Au =20.
PAN-Au (III)-H_2A	8.9-10.0	1:1:1	Cu:Au =25; Hg: Au = 18: Ag :Au = 12; Fe :Au =10; Al:Au =280:Se: Au =120; Te :Au = 215.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy: các phức đa ligan PAN- Au(III)-L có hệ số hấp thụ phân tử gam khá cao, độ chọn lọc khá tốt, cho triển vọng áp dụng để tăng độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác của phép phân tích xác định vi lượng vàng trong quặng.

5. Ứng dụng xác định vàng trong quặng.

Để đánh giá kết quả nghiên cứu, chúng tôi chọn hai hệ phức đa ligan có độ nhạy và độ chọn lọc tốt nhất: PAN-Au (III)-SCN (phương pháp 1) và PAN - Au (III) H_2A (phương pháp 2), tiến hành phân tích các mẫu chuẩn do Trung tâm Phân tích Môi trường Viện Công nghệ Xạ hiếm cung cấp và mẫu quặng vàng ở Bắc Cạn. Xử lý và hoà tan mẫu tiến hành theo [1] Các kết quả phân tích được đưa ra ở bảng 3,4.

Bảng 3. Kết quả phân tích mẫu chuẩn.

TT	Tên mẫu	Hàm lượng chứng chỉ (g/t)	Kết quả phân tích (g/t)	
			Phương pháp 1	Phương pháp 2
1	VLMC I	4,80	4,66± 0,07	4,72± 0,07
2	VLMC II	1,30	1,29±0,07	1,34±0,17

Bảng 4: Kết quả phân tích vàng trong mẫu thực tế

TT	Mẫu quặng	Hàm lượng vàng (g/t)			
		Phương pháp 1	Sai số (q %)	Phương pháp 2	Sai số (q%)
1	BK_1	4,94 ± 0,19	3.76	4.86 ± 0,24	4.96
2	BK_2	4,80 ± 0,31	6.38	5.05 ± 0.17	4.35
3	BK_3	4,95 ± 0,23	4.66	4.96 ± 0.18	3.53

KẾT LUẬN

Lần đầu tiên nghiên cứu sự tạo phức đa ligan trong các hệ: PAN - Au (III)-L. Đã xác định được các điều kiện chiết tối ưu, thành phần và hệ số hấp thụ phân tử gam của phức trong rượu izoamylic.

Trên cơ sở những kết quả nhận được đã chọn hai hệ phức có độ nhạy và độ chọn lọc thoả mãn để phân tích các mẫu quặng vàng chuẩn và mẫu quặng thực tế ở Bắc Cạn cho kết quả tin cậy, có thể áp dụng cho nhu cầu phân tích vàng phục vụ công tác thăm dò, khai thác quặng vàng trong điều kiện khó khăn về trang thiết bị hiện đại ở nhiều phòng thí nghiệm phân tích.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Xuân Chiến, Huỳnh Văn Trung. Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học T.3,số 3, tr. 8 -10 (1998).

2. Trần Ngọc Du. Vàng và công nghệ chế biến trích ly quặng vàng. Nxb KHKT.
Hà Nội (1999).

3. Hồ Viết Quý, Dương Quang Phùng, Trương Vận. Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học T.2; số 1+2; tr. 18-20 (1997).

4. Hồ Viết Quý, Dương Quang Phùng,Trương Vận. Tạp chí Phân tích Hoá, Lý, và Sinh học T.3;số 2; tr. 16-20 (1998).

5. Hồ Viết Quý, Trương Vận, Dương Quang Phùng.Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học. T.3; số 3; tr 11-14 (1998)

6. Hồ Viết Quý, Dương Quang Phùng, Trương Vận.Tạp chí Hoá học T.37; số1; tr 12-15 (1999).

7. Hồ Viết Quý, Trương Vận, Dương Quang Phùng. Tạp chí Hoá học T.37; số 4; tr 37- 40 (1999).

8. Hồ Viết Quý, Trương Vận, Dương Quang phùng.Tạp chí Phân tích Hoá , Lý và Sinh học T.4, số 3, tr 14-17 (1999).

9. Brunishohz. G, Calen. R, Hebre. Chim, Acta. V.39 (1956).

PHÂN TÍCH DƯỢC PHẨM BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ MCA
PHARMACEUTICAL ANALYSIS USING SPECTROPHOTOMETRIC MCA TECHNIQUE

Trịnh Văn Quỳ, Trần Việt Hùng và cộng sự
Viện Kiểm nghiệm.

Pharmaceutials of multi - active ingredients have been more and more of common use. With the recent development of an advanced MCA technique in modern UV - Vis Spectrophotometers, the quantitative analytical works without separation are possible for many pharmaceutical formulas which contain several active components with UV - Vis absorbing properties. A number of pharmaceutical formulas including 2 - 4 ingredients have been assaied successfully using MCA technique. Basing on the basical algorithm of MCA and statistical approaches, Turbo Pascal program was used to develop an applicable soft ware for data processing, running in Windows® environment - IBM compatible computers. This enable to use MCA technique for conventional spectrophotometers.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Bên cạnh phương pháp sắc ký, gần đây các kỹ thuật phân tích phổ UV -Vis với sự hỗ trợ của máy tính điện tử đã cho phép giải quyết các bài toán phân tích những mẫu đa thành phần mà không phải qua chia tách, như phương pháp quang phổ đạo hàm, phương pháp phân tích đa cấu tử MCA(Multi-Component Analysis). Các kỹ thuật phân tích phổ này đặc biệt hữu ích và thuận lợi trong lĩnh vực phân tích thuốc, khi mà các thuốc có vài thành phần hấp thụ quang trong công thức là khá phổ biến. Đề tài này gồm 2 nội dung chính sau:

- Khai thác phần mềm MCA trên các *máy quang phổ UV -Vis hiện đại*, nghiên cứu phân tích định lượng đồng thời các hoạt chất trong thuốc đa thành phần mà không cần chia tách.
- Xây dựng một chương trình phần mềm MCA trên máy tính điện tử, cho phép có thể ứng dụng kỹ thuật MCA trên các *máy quang phổ thông thường*, với sự hỗ trợ của máy tính điện tử và phần mềm xử lý kết quả này.

II. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU VÀ KẾT QUẢ

1. Phân tích dược phẩm bằng kỹ thuật MCA trên các máy quang phổ hiện đại

Trong phân tích kiểm nghiệm thuốc nhiều thành phần thì phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) hiện vẫn là công cụ ưu việt hơn cả. Tuy nhiên đối với các thuốc có từ 2 đến 5 thành phần hấp thụ quang thì có thể áp dụng kỹ thuật MCA, cho phép phân tích định lượng đồng thời các thành phần một cách nhanh chóng mà không cần chia tách trước, mang lại nhiều lợi ích, đặc biệt ở các phòng kiểm nghiệm cơ sở hiện nay chưa có máy HPLC.

1.1 Sơ lược về cơ sở lý thuyết phương pháp MCA: độ hấp thụ quang của một hỗn hợp bằng tổng độ hấp thụ của các thành phần. Sự phụ thuộc hàm số của độ hấp thụ vào nồng độ của mỗi thành phần tuân theo định luật Beer: $A = K \times C$ (1)
Đối với hỗn hợp 2 chất x và y, phương trình sẽ là:

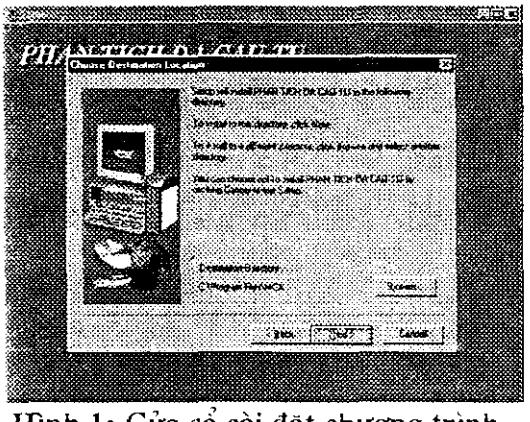
$$A' = A'_x + A'_y = K'_x C_x + K'_y C_y \quad \text{và}$$
$$A'' = A''_x + A''_y = K''_x C_x + K''_y C_y$$

trong đó A', A'' là độ hấp thụ quang tại các bước sóng λ' và λ'', K' và K'' là các hệ số tỷ lệ tương ứng được xác định dựa vào các dung dịch chuẩn. Giải các phương trình trên để xác định nồng độ mẫu thử. Thực tế, trên cơ sở lý thuyết của kỹ thuật

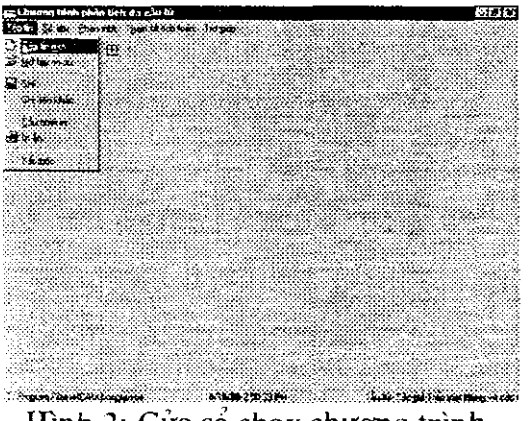
- Chúng tôi đã khai thác phần mềm MCA trên các máy quang phổ Beckman DU 650 i, GBC Cintra 40, HP8453 là 3 máy hiện có ở Viện Kiểm nghiệm và nhiều cơ sở kiểm nghiệm khác, phân tích thành công nhiều thuốc hỗn hợp đa thành phần. Công việc nghiên cứu gồm xây dựng các qui trình phân tích đối với các thuốc hỗn hợp khác nhau như: các bước sóng hoặc dải sóng phân tích, nồng độ phân tích, các thông số máy, các dung môi hoà tan và nghiên cứu kiểm tra, đánh giá về độ chính xác, độ tin cậy cũng như khả năng áp dụng.
- Nhờ khả năng phân tích nhanh đồng thời các hoạt chất trong thuốc đa thành phần không qua tách chiết, kỹ thuật MCA trên máy quang phổ UV - Vis cho phép có thể:
+ Phân tích hàng loạt thuốc phục vụ công tác sàng lọc, giám sát chất lượng thuốc đa thành phần trên thị trường.
+ Các qui trình phân tích đã được xây dựng cho nhiều công thức dược phẩm đa thành phần có thể góp phần vào các phương pháp ngoài dược điển phục vụ công tác kiểm nghiệm chất lượng thuốc men.
+ Phân tích nhanh các bán thành phẩm thuốc đa thành phần, rút ngắn thời gian gián đoạn sản xuất.
+ Kết nối máy thử độ hoà tan cho phép đánh giá sinh khả dụng invitro của thuốc đa thành phần.

2. Sử dụng kỹ thuật MCA trên máy quang phổ thông thường với sự hỗ trợ của máy tính điện tử và phần mềm MCA tự xây dựng

- Trên cơ sở lý thuyết của phương pháp quang phổ MCA và ứng dụng một số kỹ thuật xử lý thống kê được áp dụng trong phân tích quang phổ gần đây, chúng tôi đã xây dựng chương trình phần mềm phân tích quang phổ MCA bằng ngôn ngữ Turbo Pascal, chạy trong môi trường Windows trên máy tính tương thích IBM, giúp cho việc sử dụng kỹ thuật MCA trên các máy quang phổ thông thường mà không có phần mềm này.



Hình 1: Cửa sổ cài đặt chương trình



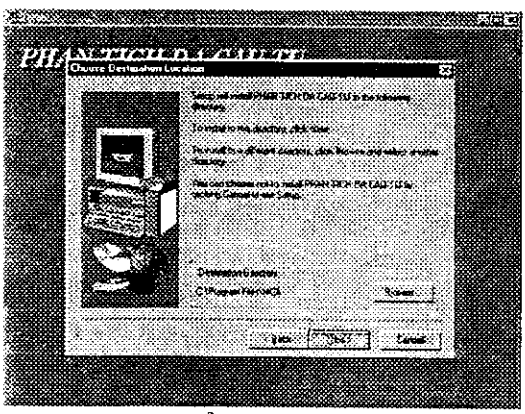
Hình 2: Cửa sổ chạy chương trình

- Sau khi đã cài đặt phần mềm này trên máy tính, có thể tiến hành kỹ thuật phân tích MCA trên máy quang phổ thông thường, sau đó sử dụng phần mềm mà chúng tôi đã xây dựng để phân tích xử lý kết quả. Sau khi đã vào các dữ liệu về nồng độ của các dung dịch hỗn hợp chuẩn, độ hấp thụ của các dung dịch hỗn hợp chuẩn và thử, máy tính xử lý cho kết quả nồng độ của các thành phần của mẫu thử.
- Với phần mềm này, chúng tôi đã phân tích chính xác nhiều thuốc hỗn hợp có từ 2 đến 3 thành phần đã nêu trên một máy quang phổ thông thường. Đương nhiên để phân tích chính xác thì cũng đòi hỏi máy quang phổ phải có độ chính xác nhất định về độ hấp thụ cũng như đạt được độ lặp lại của bước sóng. Trên cùng một mẫu

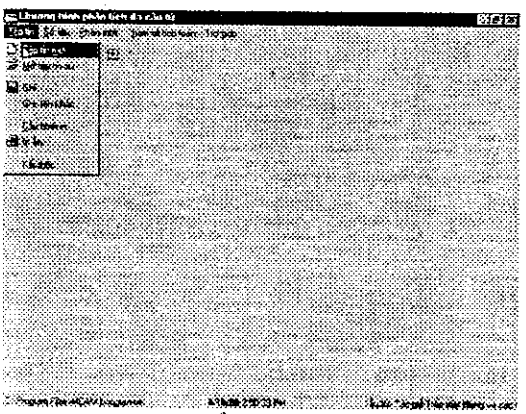
- Chúng tôi đã khai thác phần mềm MCA trên các máy quang phổ Beckman DU 650 i, GBC Cintra 40, HP8453 là 3 máy hiện có ở Viện Kiểm nghiệm và nhiều cơ sở kiểm nghiệm khác, phân tích thành công nhiều thuốc hỗn hợp đa thành phần. Công việc nghiên cứu gồm xây dựng các qui trình phân tích đối với các thuốc hỗn hợp khác nhau như: các bước sóng hoặc dải sóng phân tích, nồng độ phân tích, các thông số máy, các dung môi hoà tan và nghiên cứu kiểm tra, đánh giá về độ chính xác, độ tin cậy cũng như khả năng áp dụng.
- Nhờ khả năng phân tích nhanh đồng thời các hoạt chất trong thuốc đa thành phần không qua tách chiết, kỹ thuật MCA trên máy quang phổ UV - Vis cho phép có thể:
+ Phân tích hàng loạt thuốc phục vụ công tác sàng lọc, giám sát chất lượng thuốc đa thành phần trên thị trường.
+ Các qui trình phân tích đã được xây dựng cho nhiều công thức dược phẩm đa thành phần có thể góp phần vào các phương pháp ngoài dược điển phục vụ công tác kiểm nghiệm chất lượng thuốc men.
+ Phân tích nhanh các bán thành phẩm thuốc đa thành phần, rút ngắn thời gian gián đoạn sản xuất.
+ Kết nối máy thử độ hoà tan cho phép đánh giá sinh khả dụng invitro của thuốc đa thành phần.

2. Sử dụng kỹ thuật MCA trên máy quang phổ thông thường với sự hỗ trợ của máy tính điện tử và phần mềm MCA tự xây dựng

- Trên cơ sở lý thuyết của phương pháp quang phổ MCA và ứng dụng một số kỹ thuật xử lý thống kê được áp dụng trong phân tích quang phổ gần đây, chúng tôi đã xây dựng chương trình phần mềm phân tích quang phổ MCA bằng ngôn ngữ Turbo Pascal, chạy trong môi trường Windows trên máy tính tương thích IBM, giúp cho việc sử dụng kỹ thuật MCA trên các máy quang phổ thông thường mà không có phần mềm này.



Hình 1: Cửa sổ cài đặt chương trình



Hình 2: Cửa sổ chạy chương trình

- Sau khi đã cài đặt phần mềm này trên máy tính, có thể tiến hành kỹ thuật phân tích MCA trên máy quang phổ thông thường, sau đó sử dụng phần mềm mà chúng tôi đã xây dựng để phân tích xử lý kết quả. Sau khi đã vào các dữ liệu về nồng độ của các dung dịch hỗn hợp chuẩn, độ hấp thụ của các dung dịch hỗn hợp chuẩn và thử, máy tính xử lý cho kết quả nồng độ của các thành phần của mẫu thử.
- Với phần mềm này, chúng tôi đã phân tích chính xác nhiều thuốc hỗn hợp có từ 2 đến 3 thành phần đã nêu trên một máy quang phổ thông thường. Đương nhiên để phân tích chính xác thì cũng đòi hỏi máy quang phổ phải có độ chính xác nhất định về độ hấp thụ cũng như đạt được độ lặp lại của bước sóng. Trên cùng một mẫu

thuốc, qua nghiên cứu so sánh việc phân tích bằng kỹ thuật MCA trên máy quang phổ hiện đại đã nêu, với việc phân tích bằng HPLC và với việc phân tích trên máy quang phổ thông thường(Cibacorning OSI , HITACHI 3210) có sự hỗ trợ của phần mềm của chúng tôi, các kết quả khác nhau không có ý nghĩa thống kê(Test T và Test F).

- Hiện nay các máy quang phổ của hầu hết các phòng kiểm nghiệm thuốc ở cơ sở đều thuộc thế hệ cũ không có phần mềm MCA, nhưng chỉ với một máy tính điện tử văn phòng mà các cơ sở đều có và phần mềm chúng tôi xây dựng cũng có thể tiến hành kỹ thuật MCA đối với các thuốc hỗn hợp có 2 đến 3 thành phần hấp thụ quang mà phổ đan phủ không quá nhiều.

III. KẾT LUẬN

Sự phát triển trong khoa học và công nghiệp dược cho phép bào chế được ngày càng nhiều các thuốc đa thành phần sử dụng cho mục đích điều trị mong muốn. Các phương pháp phân tích đồng thời nhiều thành phần không qua tách chiết bằng đo quang phổ sẽ cho phép phân tích nhanh, tiết kiệm công sức cũng như hoá chất thuốc thử. Chúng tôi đã xây dựng được qui trình định lượng đồng thời các hoạt chất của một số dược phẩm đa thành phần, đáp ứng yêu cầu công việc thực tiễn phân tích các thuốc đa thành phần ngày càng nhiều. Tuy máy quang phổ là thiết bị đầu tay của người kiểm nghiệm viên, nhưng hiện tại hầu hết ở cơ sở là các máy quang phổ thông thường. Các thiết bị quang phổ hiện đại khá đắt tiền, các cơ sở chưa có khả năng trang bị ngay. Với phần mềm chúng tôi xây dựng và một máy tính điện tử văn phòng, có thể phân tích chính xác được khá nhiều thuốc hỗn hợp đa thành phần đang lưu hành trên thị trường trên máy quang phổ thông thường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1/ Trịnh Văn Quỳ, Trần Việt Hùng - Thông báo kiểm nghiệm số 2 -1997.

2/ Instrumental methods of analysis - 7nd edition -1988

3/ Đoàn Cao Sơn, Trần Việt Hùng, Trịnh Văn Quỳ - Tạp chí Phân tích hoá, lý và sinh học số 3 -1998

4/ Đoàn Cao Sơn, Trần Việt Hùng, Trịnh Văn Quỳ - Thông báo kiểm nghiệm số 3-1999

6/ Data sheet - Beckman instruments, Inc.

7/ Michael H. Simonian: " Full Spectrum Quantitation: an advanced UV-Visible spectroscopic method for multicomponent dissolution testing" Tài liệu Dissolution Technologies, Volume1, Issue 1-1994.

8/ Stephan Bayerbach: " Multicomponent UV-Visible analysis in Tablet dissolution testing, Tài liệu Dissolution Technologies, Volume 1, Issue 1-1994.

9/ Fundamentals of modern UV-Visible spectroscopy-Hewlett Packard company - 1996.

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG SỬ DỤNG THUỐC THỬ 4-(PYRIDYL-2'-AZO)-RESORCINOL (PAR) TRONG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT THUỶ NGÂN

INVESTIGATION OF USING 4-(PYRIDYL-2'-AZO)-RESORCINOL (PAR) IN PHOTOMETRIC METHOD TO DETERMINE A TRACE AMOUNT OF MERCURY

Chu Xuân Anh, Đỗ Quang Trung, Nguyễn Xuân Trung
Phan Huy Hoằng, Nguyễn Thị Hải
Khoa Hoá học, Đại học Khoa học Tự nhiên
Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY :

The complex formation of Hg(II) with PAR in various pH values has been investigated by photometric method. The coloured Hg^{2+}-PAR complex with composition 1:2 is formed from pH 8.5 to 9.5 and has absorption maxima at 500nm. The complex is stable. In accordance with the Beer law from 5.10^{-7}-2.10^{-5}M and $\varepsilon=1.25.10^{4}$. When SCN^- ion present in Hg^{2+}-PAR complex solution, a multi-ligand complex is formed. The composition of PAR-Hg^{2+}-SCN complex may be 2:1:3 at pH from 8.5 to 9.5, and has absorption maxima at 505nm and $\varepsilon=2.5.10^{4}$.

Both complex can be applied for microdetermination of Hg(II) in various subjects.

1. MỞ ĐẦU

Thuỷ ngân và hợp chất của nó là một trong những chất có độc tính cao nhất, vì vậy việc xác định thuỷ ngân là việc làm hết sức cần thiết và thường xuyên [1]. Trong các phương pháp xác định thuỷ ngân, phương pháp trắc quang có độ nhạy không cao lắm nhưng thiết bị và hoá chất rẻ tiền phù hợp với các phòng thí nghiệm thông thường. Các thuốc thử thường dùng như: Dithizon, Diphenyl cacbazit, Diphenylcacbazon, PAN [2] có nhược điểm là không bền, không tan trong môi trường nước do vậy trong quá trình phân tích phải chiết và đo trong dung môi hữu cơ. Thuốc thử 4-(pyridyl-2'-Azo)-resorcinol (PAR) đã được tổng hợp từ năm 1918 và được ứng dụng rộng rãi để xác định Pb, Ni, Co [2], các nguyên tố đất hiếm [3], Th, U [4], Au[5], Fe [6]. Theo một số tài liệu PAR có thể tạo phức bền, tan trong nước với Hg [7]. Tuy nhiên những ứng dụng trong phân tích lượng vết Hg hầu như chưa có tài liệu nào nói đến. Vì vậy chúng tôi quyết định nghiên cứu các điều kiện của sự tạo phức của Hg^{2+}-PAR và khả năng ứng dụng nó trong phân tích lượng vết thuỷ ngân.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

- Dung dịch thuỷ ngân (II) được pha từ muối $Hg(NO_3)_2.0,5H_2O$ tinh khiết trong nước cất 2 lần có thêm HNO_3 để có pH = 1. Nồng độ dung dịch Hg(II) được xác định lại bằng phương pháp chuẩn độ complexon theo cả 3 cách: trực tiếp, chuẩn độ ngược, chuẩn độ thay thế, cho kết quả $1,53.10^{-2}$M. Các dung dịch loãng hơn được pha chế hàng ngày từ dung dịch gốc.

- Dung dịch PAR được pha bằng cách cân chính xác và pha trong nước cất 2 lần có nồng độ 10^{-3}M. Dung dịch loãng hơn được pha từ dung dịch gốc.

- Các dung dịch NH_4SCN, dung dịch đệm, và các dung dịch khác được pha chế theo [8].

- Mật độ quang được đo trên máy Novaspec II, máy Hitachi U2001 của Bộ môn Vô cơ và máy trắc quang của Trung tâm Hoá môi trường.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

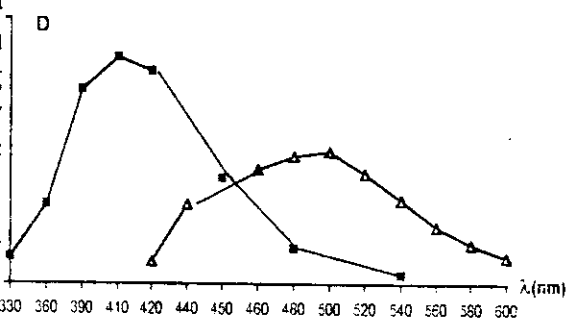
3.1. Phổ của thuốc thử và phổ của phức

Để nghiên cứu sự tạo phức Hg^{2+}-PAR trước hết chúng ta cần phải biết được phổ hấp thụ của thuốc thử và của phức. Chúng tôi đã tiến hành quét phổ hấp thụ từ pH = 4 đến pH = 11. Các kết quả chỉ ra trên bảng 1. Phổ hấp thụ ánh sáng của thuốc thử PAR và phức Hg^{2+}-PAR ở pH = 9 được đưa ra trên hình 1. Từ bảng 1 cho thấy: bước sóng cực đại của thuốc thử dịch chuyển từ pH = 4 với λ_{max} = 395nm đến 414nm ở pH = 9,36. Sau đó lại dịch chuyển về 410nm ở pH = 10. Đối với phức Hg^{2+}-PAR tại pH=4, λ_{max}= 525nm dịch chuyển về λ_{max} = 500-501 và tại pH=10, λ_{max} = 499nm.

Bảng 1 : Các thông số khảo sát phổ hấp thụ ánh sáng của thuốc thử (TT), phức Hg^{2+}-PAR (P(II)), phức Hg^{2+}-PAR-SCN^- (P(III))

pH	4	5	6	7	7,94	8	8,26	9	9,24	9,36	9,68	10
$\lambda_{max}^{TThử}$	395	400	410	410	413	410	413	413	414	414	413	410
$\lambda_{max}^{Phức(II)}$	525	540	510	510	506	506	503	506	500	500	500	499
$\varepsilon_{Ph\acute{u}c(II)} \times 10^3$	1,50	6,70	7,80	8,00	12,9	13,2	14,5	18,4	19,6	21,0	22,6	45,1
$\lambda_{max}^{Phức(III)}$					505		506	505	505	505	505	503
$D_{Phức(III)}$					0,207		0,312	0,355	0,410	0,408	0,406	0,532

Phức có độ hấp thụ cực đại và ổn định trong khoảng từ 8,5÷9,3. Sau đó mật độ quang tăng nhanh trong khoảng pH=9,36 đến pH=10. Tuy nhiên phức không bền. Điều này được chứng minh ở phần sau.

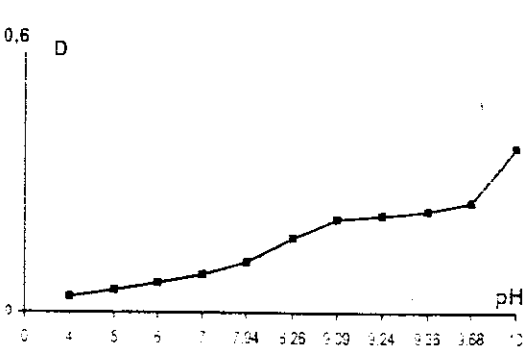


Hình 1: Khảo sát phổ hấp thụ của thuốc thử PAR và phức Hg^{2+} với PAR ở pH=9

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự tạo phức

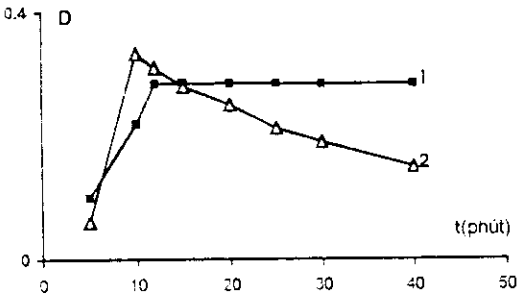
Các kết quả thử nghiệm ở các pH khác nhau tại λ_{max} = 500nm được trình bày trên hình 2 cho thấy ở khoảng pH=8,5-9,3 phức Hg^{2+}-PAR là tốt nhất. Từ đây chúng tôi chọn pH=9 để nghiên cứu tiếp theo.

Chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng thời gian đến sự tạo phức để xem ở khoảng thời gian nào phức ổn định nhất. Khảo sát độ bền của phức ở pH =9 (đường 1), và pH = 9,36 (đường 2). Ở pH=9 phức bền sau 15 phút, còn ở pH = 9,36 thì mật độ quang giảm dần, có thể ở

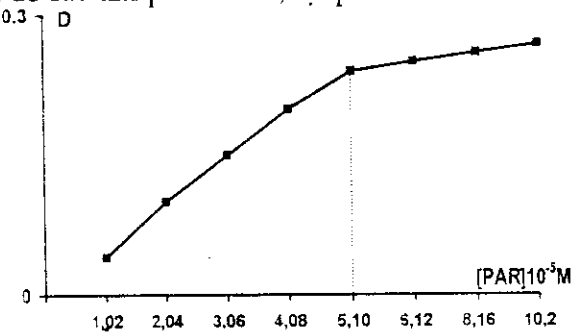


Hình 2 : Sự phụ thuộc mật độ quang vào giá trị pH

pH cao Hg^{2+}-PAR bị thuỷ phân đúng như tài liệu tham khảo [7]. Kết quả được dẫn ra ở hình 3. Từ hình 3 có thể thời điểm đo sau khi pha là 15' ; tại pH=9



Hình 3 : Sự phụ thuộc D vào thời gian



Hình 4: Xác định thành phần phức Hg^{2+}-PAR

3.4. Xác định thành phần phức

Để xác định thành phần của phức Hg^{2+}-PAR chúng tôi tiến hành theo phương pháp tỉ số mol. Kết quả đường biểu diễn trên hình 4 cho thấy phức Hg^{2+}-PAR có tỉ lệ 1:2 ở pH = 9.

Kết quả khảo sát theo phương pháp đồng phân tử gam cũng cho tỷ lệ Hg^{2+}-PAR là 1:2.

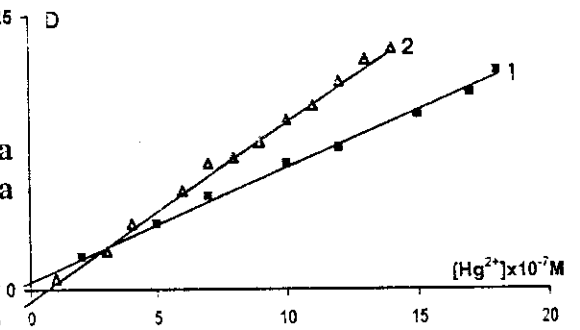
3.5. Khoảng tuyến tính tuân theo định luật Beer

Các kết quả được đưa ra ở hình 5 đường 1, chúng tôi nhận thấy phức tuân theo định luật Beer trong khoảng $4,9.10^{-7}$ lên $1,47.10^{-5}$M. Dựa vào chương trình Stagraphic Plus Version 1.4 trên máy vi tính chúng tôi xác định phương trình đường chuẩn như sau :

$y = (-0.00117) + 0,00137\ x$

R = 0,99984

SD = 0,00142 N = 8



Hình 5 : Khoảng tuyến tính theo định luật Beer

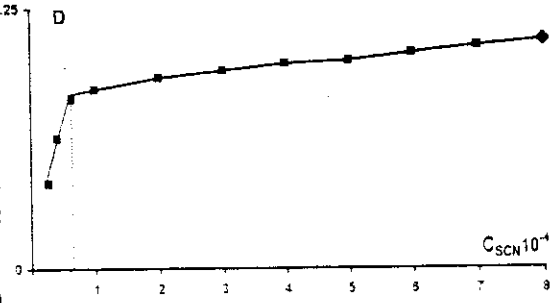
3.6. Khảo sát ảnh hưởng của ion SCN^- và sự tạo thành phức đa phối tử: PAR-Hg^{2+}-SCN^-

Chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của các anion Cl^-, SCN^-, PO_4^{3-}, I^-, Br^-, EDTA. Cho thấy: Cl^-, PO_4^{3-} không ảnh hưởng. I^-, Br^-, EDTA gây ảnh hưởng làm giảm mật độ quang khi nồng độ các ion này $>10^{-4}$M.

Đối với ion SCN^- thì xuất hiện hiện tượng tăng mật độ quang, nên chúng tôi khảo sát kĩ hơn. Kết quả khảo sát phổ hấp thụ phức Hg-PAR khi có dư SCN^- từ pH = 8,0-10. Kết quả trong bảng 1 cho thấy cực đại hấp phụ ở bước sóng λ = 505-506 nm, $\varepsilon=2,5.10^4$. Ở đây có thể xuất hiện phức bậc 3 : PAR-Hg^{2+}-SCN^- từ kết quả ở mục 3.4 cho thấy phức Hg^{2+}-PAR = 1 : 2. Khảo sát sự phụ thuộc mật độ quang của PAR-Hg^{2+}-SCN^- vào nồng độ phối trí thứ 2 (SCN^-) ở pH = 9. Các kết quả được trình bày trên đồ thị hình 6. tính toán tỉ số $[Hg^{2+}]/[SCN^-]$ = 1/3. Đồng thời khảo sát thay đổi mật độ quang của PAR-Hg^{2+}-SCN^- phụ thuộc vào nồng độ PAR khi $[Hg^{2+}]$ cố định và $[SCN^-]$ dư kết quả thành phần phức vẫn là Hg^{2+} : PAR=1:2.

Điều đó có thể khẳng định phức đa phối tử có thành phần PAR-Hg^{2+}-SCN^- = 2:1:3.

Kết quả khảo sát khoảng tuyến tính tuân theo định luật Beer đối với phức đa phối tử PAR-Hg^{2+}-SCN^- được đưa ra ở hình 5 đường 2.



Hình 6 : Khảo sát ảnh hưởng của ion SCN^-

Chúng tôi nhận thấy: khoảng tuyến tính tuân theo định luật Beer từ $6.12.10^{-7}$ đến $1,22.10^{-5}$M. Dựa vào chương trình Stagraphic plus version 1.4 trên máy vi tính chúng tôi xác định được phương trình đường chuẩn như sau:

$y = - 0,00644 + 0,00243\ x$

$R = 0,99634$ $SD = 0,00863$ $N = 11$

4. KẾT LUẬN

- Các kết quả nghiên cứu cho thấy phức Hg^{2+}-PAR có λ_{max} = 500nm ở pH = 9, hệ số hấp thụ phân tử gam $\varepsilon = 1,25.10^4$, tỉ lệ thành phần phức là 1:2 trong khoảng pH = 8,5-9,5. Khoảng tuyến tính theo định luật Beer 5.10^{-7}-2.10^{-5}M.

- Khi có mặt [SCN^-] hình thành phức bậc 3 : PAR-Hg^{2+}-SCN^- theo tỉ lệ 2:1:3 làm cho dịch chuyển cực đại hấp thụ λ_{max} = 505nm,ở pH = 8,5-9,5. Hệ số hấp thụ phân tử tăng: $\varepsilon = 2.5.10^4$, khoảng tuyến tính từ 6.10^{-7}- $1,2.10^{-5}$M.

- Từ đó rút ra kết luận là có thể sử dụng thuốc thử PAR để xác định lượng vết trong các đối tượng mẫu khác nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Environmental Health Criteria 118 : Inorganic Mercury, World Health Organization, Gener, 1991.
2. E.B.Sandell, Hiroshi Onishi, Photometric Determination of Traces of Metals, John Wiley & Sons, 1978.
3. L.Sommer, H.Novota, Talanta, Vol. 14, 457, 1967.
4. T.M.Florence, Y. Farrar, Anal. Chem., Vol. 35, 1613, 1963.
5. Hồ Viết Quí, Dương Quang Phùng, Nguyễn Văn Hải, Tạp chí Hoá học, T.33, số 3, tr. 21-33, 1995.
6. Lâm Ngọc Thụ, Nguyễn Phạm Hà, Tạp chí Hoá học T.36 số 3, tr. 13-16, 1998.
7. Shigenobu Funahashi, Masaaki Tabata, Motoharu Tanaka, Analytica Chimica Acta, 57, 311-315, 1997.

CƠ SỞ CHỌN LỌC TRONG PHÂN TÍCH VI LƯỢNG MANGAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG HỌC XÚC TÁC

SELECTIVE FOUNDATIONS IN MANGANESE MICROQUANTITATIVE ANALYSIS BY CATALYTIC-KINETIC METHOD

Trần Thị Minh Nguyệt[a] và Nguyễn Văn Xuyến[b]
a - Viện khoa học vật liệu, Trung tâm khoa học tự nhiên và công nghệ quốc gia
b - Khoa công nghệ hoá học, Trường đại học bách khoa Hà Nội

Summary

Some selective foundations in manganese microquantitative analysis by using catalytic activity of the H_2O-Mn(II)-En-H_3BO_3-Ind-H_2O_2 system are presented. The experimental data indicate that we can choose high concentration of Mn(II) and low concentration of hydrogen peroxide for manganese analysis. In this conditions, the presence of many elements does not significantly influent on the analytical results and the influence of iron could be depressed by sulfosalicylic acid.

I-Mở đầu

Phân tích vi lượng các nguyên tố bằng phương pháp động học xúc tác là một trong những phương pháp có độ nhậy cao. Tuy nhiên, phương pháp cũng đòi hỏi nhiều nghiên cứu trước về mặt lý thuyết như vấn đề về cơ chế phản ứng, ảnh hưởng của các thành phần trong môi trường xúc tác, đặc biệt là tương tác giữa các chất cùng có hoạt tính xúc tác [1].

Trong công trình [2], những điều kiện tối ưu để tiến hành phản ứng oxyhóa indigocarmin (Ind) bằng H_2O_2 xúc tác bởi phức của Mn(II) với etylendiamin (En) ở môi trường đệm borat đã được trình bầy. Thực nghiệm cho thấy phản ứng xảy ra tốt ngay cả khi nồng độ Mn(II) thấp (dưới 10^{-6} M/l). Điều này gợi ý cho những nghiên cứu ứng dụng trong phân tích vi lượng Mangan bằng phản ứng xúc tác nói trên.

Bài báo này sẽ trình bầy một số cơ sở chọn lọc đối với hệ:

$$H_2O\text{-}Mn(II)\text{-}En\text{-}H_3BO_3\text{-}Ind\text{-}H_2O_2 \qquad (1)$$

để có thể chọn được những điều kiện thích hợp cho phân tích mangan với nồng độ thấp trong những mẫu nghiên cứu. Cụ thể là sẽ khảo sát một số qui luật động học của hệ trên mang tính chất đặc trưng riêng so với những hệ khá gần gũi với nó như các hệ:

$$H_2O\text{-}Me(II)\text{-}En\text{-}H_3BO_3\text{-}Ind\text{-}H_2O_2 \qquad (2)$$

trong đó Me = Fe, Co, Ni, Cu. Quả thực, nếu như các điều kiện nhiệt độ, pH, nồng độ cơ chất Ind có thể được khống chế ổn định thì hệ xúc tác còn rất nhậy cảm với nồng độ chất tạo phức En, nồng độ H_2O_2. Dưới đây là một số kết quả nghiên cứu xung quanh các mối quan hệ đó.

II-Hoá chất và thực nghiệm

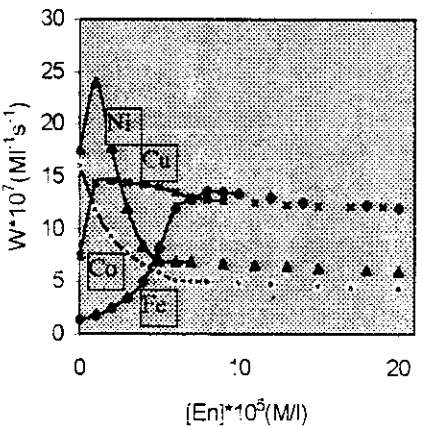
Các hoá chất như $MnSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $(NH_4Fe)_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, En, H_2O_2,H_3BO_3,... đều có độ sạch PA. Dung môi là nước cất hai lần.

Cách thức tiến hành thực nghiệm như được trình bầy ở [3]. Động học phản ứng được quan sát bằng sự thay đổi mật độ quang của dung dịch phản ứng theo thời gian tại bước sóng 610 nm trên máy UV-VIS 752. Hoạt tính xúc tác được đánh giá qua thông số động học là tốc độ phản ứng W.

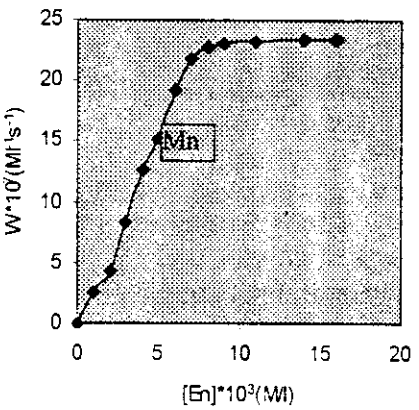
Điều kiện phản ứng: Nồng độ ion kim loại chuyển tiếp [Me]= 10^{-5} M/l, nồng độ cơ chất [Ind] = $1,44.10^{-4}$M, pH = 9,3 được giữ nguyên như giá trị tối ưu đối với hệ (1), nhiệt độ không đổi ở 30± 0,2°C , thay đổi nồng độ En và H_2O_2 đối với các hệ (1) và (2).

III-Kết quả và thảo luận

1. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng W vào nồng độ [En]



Hình 1a: Sự phụ thuộc W vào [En]
[Cu],[Co],[Ni],[Fe]=10^{-5}M/l
[H_2O_2]= $2*10^{-2}$ M/l



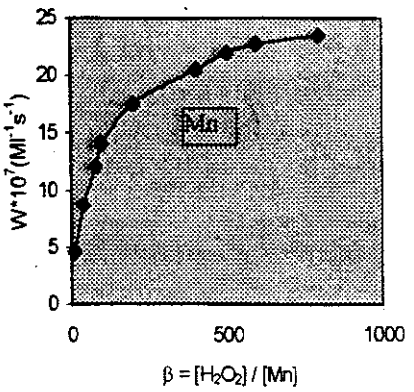
Hình 1b: Sự phụ thuộc W vào [En]
[Mn]=10^{-5}M/l; [H_2O_2]= $2*10^{-2}$ M/l

Hình 1a và 1b cho thấy ảnh hưởng của nồng độ ligand [En] tới tốc độ phản ứng oxyhóa Ind hoàn toàn tuỳ thuộc vào bản chất của ion trung tâm là Mn, Fe, Co, Ni hay Cu. Ta nhận thấy rằng:

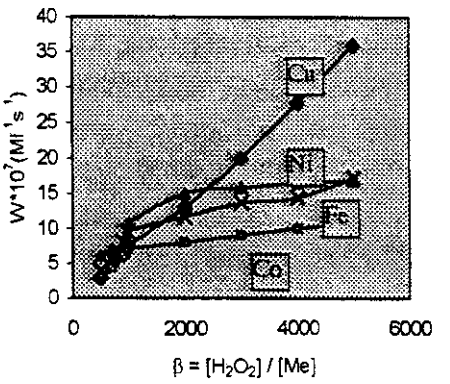
- Trường hợp Co (đường cong Co): sự có mặt của En làm cho tốc độ phản ứng giảm; nồng độ En càng tăng, tức là thuận lợi hơn cho quá trình tạo phức thì càng bất lợi cho khả năng xúc tác. Vậy phức $CoEn_i$ không hoạt tính xúc tác.
- Đối với Ni (đường cong Ni) thì hoạt tính xúc tác đạt cực đại ở nồng độ En rất thấp ([En] nhỏ hơn 3.10^{-5}M/l) và sau đó giảm nếu như vẫn tăng nồng độ En.
- Chuyển sang phức của Fe và Cu (đường cong Fe và Cu) thì tốc độ phản ứng tăng nhanh ở giai đoạn đầu và đạt cực đại khi [En] = $(3\div8).10^{-5}$ M/l, sau đó khi nồng độ En tăng cao thì tốc độ phản ứng giảm chậm.
- Trong khi đó, hoạt tính của phức $Mn(II)En_i$ đạt được giá trị cực đại (hình 1b) chỉ khi nồng độ En lớn hơn 6.10^{-5}M/l.

Như vậy, nếu ta chọn nồng độ chất tạo phức cao hơn 6.10^{-5}M/l thì trở ngại lớn nhất bây giờ chỉ còn lại phức của Fe và Cu. Để tháo gỡ khó khăn này chúng ta sẽ tìm hiểu thêm mối quan hệ giữa W và [H_2O_2].

2. Sự phụ thuộc W vào tỷ lệ nồng độ $\beta = [H_2O_2]/[Mn(II)]$.



Hình 2a: Sự phụ thuộc W vào $\beta = [H_2O_2]/[Mn]$
[En]=5*10^{-3}M/l



Hình 2b: Sự phụ thuộc W vào $\beta = [H_2O_2]/[Me]$
[En]=5*10^{-5}M/l

Hình 2a và 2b biểu diễn sự phụ thuộc tốc độ phản ứng W vào tỷ lệ nồng độ $\beta = [H_2O_2] / [Me(II)]$ trong các phản ứng oxyhóa Ind bằng H_2O_2 xúc tác bởi phức của Mn, Fe, Co, Ni và Cu và En (với nồng độ mà ở đó phức tương ứng có hoạt tính xúc tác cao theo hình 1) tương ứng là các đường Mn, Fe, Co, Ni và Cu . Kết quả hình 2a cho thấy: phản ứng xúc tác bởi Mn(II)En$_3$ đạt tốc độ cực đại khi nồng độ $[H_2O_2]$ khá thấp: $[H_2O_2] \approx 5.10^{-3}$ M/l ($\beta \approx 500$). Trong khi đó, theo hình 2b, nếu xúc tác bằng phức của Fe, Ni, Co, Cu thì phản ứng đòi hỏi nồng độ H_2O_2 cao hơn nhiều (lớn hơn 10^{-2} M/l tức là ứng với β lớn hơn 1000).

Từ những tương quan này chúng ta thấy có thể chọn nồng độ H_2O_2 không đậm đặc hơn nhiều so với 5.10^{-3}M/l để phân tích mangan. Lúc đó hoạt tính của các nguyên tố chuyển tiếp khác đều khá thấp. Thật vậy:

3. Chọn điều kiện để phân tích Mangan

Những kết quả nghiên cứu trên đây cho thấy rằng: có thể chọn nồng độ En cao hơn 5.10^{-3}M/l và 5.10-3M/l $\leq [H_2O_2] < 2.10^{-2}$ M/l để phân tích mangan. Ví dụ, khi [Me(II)] = 10^{-5}M/l, pH= 9,3; [En] = 6.10^{-3}M/l; $[H_2O_2] = 5.10^{-3}$M/l thì những số liệu thực nghiệm cho thấy: tốc độ phản ứng oxyhóa Ind sẽ là (o,98; 1,63; 3.17; 7,88; 23,5).10^{-7}Ml^{-1}s^{-1} tương ứng lần lượt xúc tác bởi phức của Cu, Co, Ni, Fe, Mn với En. Như vậy, sự có mặt của Cu và Co sẽ không ảnh hưởng đáng kể (nhỏ hơn 6%) tới kết quả định lượng Mn; trong khi đó một hàm lượng Ni gần bằng Mn có thể sẽ làm cho kết quả sai số tới cỡ 15 %. Mặc dù vậy, ở cấp hàm lượng nhỏ cỡ 10^{-5} M/l thì sai số đó là có thể chấp nhận được. Ngoài ra, thực nghiệm cho thấy rằng ion sắt có thể bị che hoàn toàn trong môi trường axit sunfuaxalixylic nồng độ 10^{-2}M/l, tức là khi tạo phức mạnh với sắt, chất che này đã làm mất hoạt tính xúc tác của sắt.

Với những sự lựa chọn như trên chúng tôi đã tiến hành xác định hàm lượng Mn trong một số mẫu nước ngầm (do trung tâm công nghệ cao,viện khoa học vật liệu cung cấp) và trong mẫu ngọc trai nước ngọt của Việt Nam. Các mẫu được phân tích bằng phương pháp đường chuẩn và phương pháp thêm chuẩn. Kết quả phân tích được ghi trong bảng sau:

Bảng kết quả phân tích mangan bằng phương pháp động học xúc tác [3]

Ký hiệu mẫu	Phương pháp đường chuẩn		Phương pháp thêm chuẩn	Độ lệch giữa 2 phương pháp %
	Hàm lượng Mn %	Độ lệch chuẩn tương đối	Hàm lượng Mn %	
002	$6,81.10^{-7}$	6,42	$5,77.10^{-7}$	18,20
074	$5,36.10^{-6}$	3,53	$4,93.10^{-6}$	7,96
077	$7,38.10^{-6}$	3,53	$7,14.10^{-6}$	9,80
Ngọc trai	$1,09.10^{-3}$	0,72	$1,21.10^{-3}$	11,01

Ta thấy kết quả nhận được bằng hai thủ thuật phân tích có sai số chấp nhận được và phản ứng có độ nhạy cao. Cũng cần phải nói thêm rằng: qua phân tích bán định lượng, trong các mẫu phân tích trên chứa khá nhiều Fe và nhiều loại ion khác như Cl, K, Ca, Cu, Zn, Br, Sr, Ga, As, Rb, Nb, Mo, Pb và Cr. Vì vậy, chúng tôi cho rằng phương pháp phân tích dựa vào hệ xúc tác (1) với cách lựa chọn nêu trên có thể áp dụng cho những loại mẫu cần phân tích vi lượng mangan với sai số cho phép nếu trong mẫu không chứa quá nhiều Ni.

IV-Kết luận

- Đã xác định được những thông số động học cơ bản về phản ứng oxyhóa Ind bằng H_2O_2 xúc tác bởi phức các kim loại chuyển tiếp Mn, Fe, Co, Ni, Cu với En. Đó là những cơ sở chọn lọc để có thể tìm được những điều kiện tối ưu trong việc xác định vi lượng Mangan.
- Những điều kiện đã chọn có thể áp dụng cho những mục đích phân tích khác nhau như phân tích Mn trong nước thải cũng như nước sinh hoạt; trong một số vật liệu như bột huỳnh quang, trong chất bán dẫn... chứa không quá nhiều Ni .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1.A.K.Babko, A.T.Pilipenko. Photometrichexkii analiz, Maxcova 1968.
2.Tran Thi Minh Nguyet and Nguyen Van Xuyen. Proceedings of IWOMS'99, page 825-828.
3.Trần Thị Minh Nguyệt, Nguyễn Văn Xuyến và Lê Quang Huy. Phân tích vi lượng mangan bằng phương pháp động học xúc tác. Tạp chí hoá học, số 4 năm 2000.

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC ĐA-LIGAN TRONG HỆ Nd^{3+}-4-(2-PYRIDYLAZO)-REZOXIN(PAR)-CCl_3COOH BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG

A STUDY ON THE MULTI-LIGAND COMPLEX IN THE SYSTEM OF Nd^{3+} - 4-(2-PYRIDYLAZO)-RESORCINOL(PAR)-CCl_3COOH BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Nguyễn Đình Luyện - Nguyễn Văn Phúc
Trường ĐHSP-Đại Học Huế

SUMMARY

The multi-ligand complex formation in the system of rare earth element (Nd^{3+})-4-(2-Pyridylazo)-resocinol(PAR)-tricloacetic acid has been studied by spectrophotometric method. The composition, mechanism of the milti-ligand complex formation have been established. The molar absorptivity and conditional stability constant of multi-ligand complex have been determined.

Trong các công trình trước [1,2] chúng tôi đã thông báo kết quả nghiên cứu sự tạo phức đa-ligan trong hệ nguyên tố đất hiếm (Tm^{3+}, Gd^{3+}) - 4-(2-Pyridylazo)-rezoxin(PAR)-axit tricloaxetic(HX) bằng phương pháp trắc quang. Trong công trình này, chúng tôi thông báo tiếp kết quả nghiên cứu sự tạo phức đối với hệ Nd^{3+}-PAR-CCl_3COOH.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Dung dịch nguyên tố đất hiếm Nd^{3+} được điều chế từ hoá chất tinh khiết PA, nồng độ của nó được xác định bằng phương pháp chuẩn độ Complecxon dùng dung dịch chuẩn DTPA(Đietylen triamin pentaaxit) chỉ thị là AsenazoIII. Các dung dịch loãng được pha chế từ dung dịch gốc.

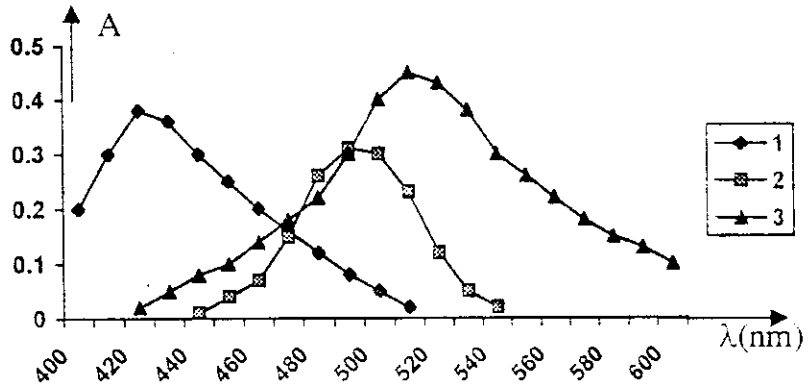
Các dung dịch CCl_3COOH, PAR, NaOH,...cũng được pha chế từ các hoá chất tinh khiết phân tích.

pH của dung dịch được đo trên máy Re357 Microprocessor pH-meter. Mật độ quang của các dung dịch đo trên máy so màu 722 của Trung Quốc.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1.Hiệu ứng tạo phức đa-ligan trong hệ Nd^{3+}-PAR-CCl_3COOH

Trên hình 1 có vẽ các phổ hấp thụ điện tử của PAR,phức đơn Nd^{3+}-PAR, và phức đa-ligan Nd^{3+}-PAR-CCl_3COOH. Qua hình 1 ta thấy, khi có mặt của CCl_3COOH thì λ_{max} của phức chuyển từ 500nm đến 515nm và mật độ quang tăng đáng kể, phức Nd^{3+}-CCl_3COOH không màu. Vậy trong hệ trên đã xảy ra sự tạo phức đa-ligan Nd^{3+}-PAR-CCl_3COOH.



Hình 1: Các phổ hấp thụ điện tử của phức

1.PAR; 2.Nd^{3+}-PAR; 3. Nd^{3+}-PAR-CCl_3COOH

2. Sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào thời gian và pH

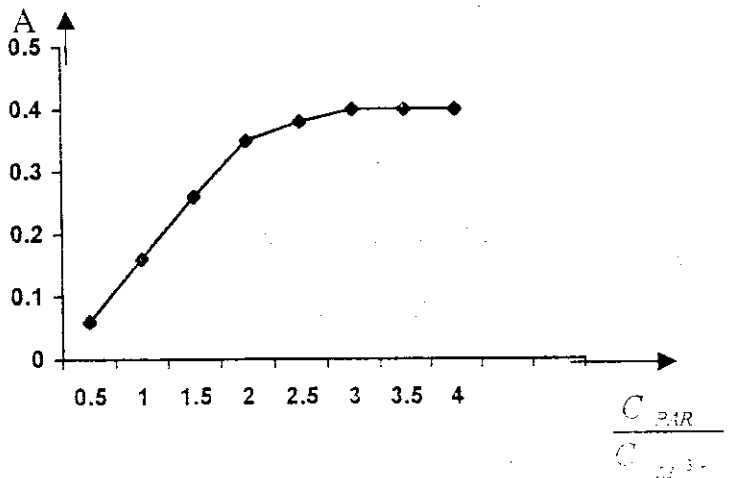
Phức đa-ligan Nd^{3+}-PAR-CCl_3COOH có độ bền tương đối, mật độ quang ổn định trong thời gian 50 phút sau khi pha chế. Khoảng pH tối ưu của sự tạo phức từ 7,5 - 9,0.

3. Sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào nồng độ CCl_3COO^-

Phức đa-ligan Nd^{3+}-PAR-CCl_3COOH có mật độ quang cực đại và ổn định khi nồng độ CCl_3COO^- lớn gấp 1000 lần nồng độ Nd^{3+}.

4. Xác định thành phần của phức đa-ligan

a. Xác định tỉ lệ Nd^{3+}:PAR

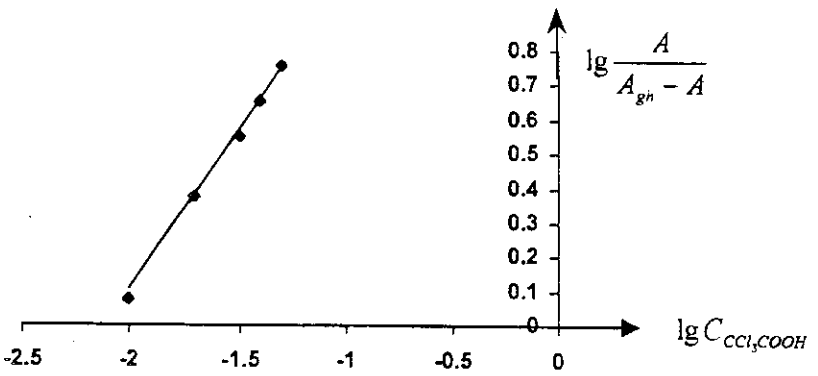


Hình 2: Xác định tỉ lệ Nd^{3+}:PAR bằng phương pháp tỉ số mol.

Dùng phương pháp hệ đồng phân tử gam, phương pháp tỉ lệ mol (Hình 2), phương pháp Staric-Bacbanen [3] để xác định tỉ lệ Nd^{3+}:PAR. Kết quả thực nghiệm đều cho thấy tỉ lệ Nd^{3+}: PAR=1:2.

b. Xác định tỉ lệ Nd^{3+}:CCl_3COO^-

Dùng phương pháp chuyển dịch cân bằng để xác định tỉ lệ Nd^{3+}:CCl_3COO^-. Kết quả được biểu diễn trên hình 3.



Hình 3: Đồ thị sự phụ thuộc $\lg\frac{A}{A_{gh}-A}$ **vào** $\lg C_{CCl_3COO^-}$

Qua hình 3 cho thấy tgα=1. Vậy tỉ lệ Nd^{3+}:CCl_3COO^-=1:1

Như vậy, bằng các phương pháp xác định thành phần khác nhau, chúng tôi đã xác định được thành phần của phức đa-ligan

$$Nd^{3+}:PAR:CCl_3COO^-=1:2:1$$

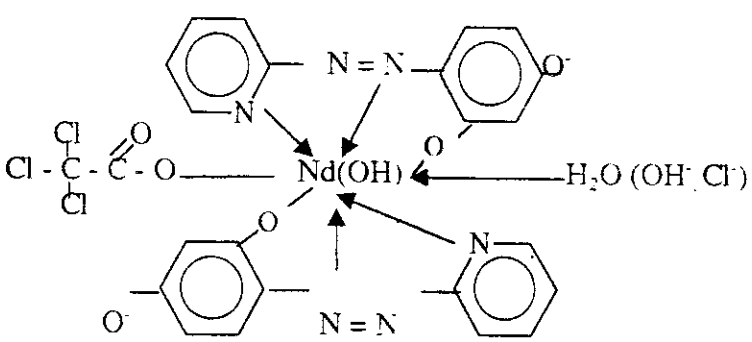
5. Xác định hệ số hấp thụ phân tử và xây dựng đường chuẩn

Hệ số hấp thụ phân tử của phức (ε) được tiến hành theo phương pháp Cama [3,4]. Kết quả thu được ε=(4,04±0,02).10^4, đường chuẩn sau khi xử lý thống kê [5] có dạng

$$A=3,94.10^4.C_{Nd^{3+}}+0,109$$

6. Nghiên cứu cơ chế tạo phức, tính hằng số bền của phức

Chúng tôi đã sử dụng phương pháp nghiên cứu cơ chế tạo phức đa-ligan [6,7] đối với hệ nghiên cứu, kết quả cho thấy: dạng kim loại đi vào phức là $Nd(OH)^{2+}$, thuốc thử PAR đi vào phức dạng R^{2-} và dạng axit đi vào phức là CCl_3COO^-. Từ đó chúng tôi giả định sự hình thành phức Nd^{3+}-PAR-CCl_3COOH có cấu trúc như sau:



Kết quả tính hằng số không bền của phức được ghi ở bảng 1. Sau khi xử lý thống kê được $-lgK_{kb}=25,55 \pm 2,02$. Vậy $lg\beta = 25,55 \pm 2,02$ do đó phức khá bền.

Bảng 1: Giá trị hằng số không bền của phức $Nd(OH)R_2CCl_3COO^{3-}$

PH	C_K	$[Nd(OH)^{2+}]$	$[R^{2-}]$	$[CCl_3COO^-]$	K_{kb}	$-lgK_{kb}$
5,0	$0,83.10^{-5}$	$3,37.10^{-24}$	$1,21.10^{-7}$	0,03	$1,48.10^{-27}$	26,83
5,2	$1,05.10^{-5}$	$1,52.10^{-23}$	$1,73.10^{-7}$	0,03	$7,51.10^{-27}$	26,12
5,5	$1.26.10^{-5}$	$1,30.10^{-22}$	$3,03.10^{-7}$	0,03	$9,37.10^{-26}$	25,03
5,8	$1,67.10^{-5}$	$7,59.10^{-22}$	$4,57.10^{-7}$	0,03	$6,23.10^{-25}$	24,21

KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu sự tạo phức đa-ligan trong hệ Nd^{3+}-PAR-CCl_3COOH bằng phương pháp trắc quang. Xác định được điều kiện tạo phức tối ưu, thành phần của phức, cơ chế tạo phức cũng như xác định hệ số hấp thụ phân tử (ε), hằng số bền (β).

Kết quả: Tỉ lệ Nd^{3+}:PAR:CCl_3COO^- = 1:2:1;

$\varepsilon = (4,04 \pm 0,02).10^4$ và $lg\beta = 25,55 \pm 2,02$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Nguyễn Đình Luyện, Hồ Viết Quý, Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh. *Nghiên cứu sự tạo phức đa-ligan trong hệ Tm^{3+}-PAR-HX bằng phương pháp đo quang*. Tạp chí Hoá phân tích. T_2. Số 1+2. tr 11-13 (1997).

[2] Nguyễn Đình Luyện. *Nghiên cứu sự tạo phức đa-ligan trong hệ Gd^{3+}-4-(2-Pyridylazo)-rezoxin(PAR)-CCl_3COOH bằng phương pháp trắc quang*.Thông báo khoa học ĐHSP Huế. Số 1 (34). tr 115-119, (2000).

[3] Hồ Viết Quý. *Phức chất trong hoá học*. tr57-83. NXB khoa học và kỹ thuật Hà nội (1999).

[4] N.P.Cama. J. Analit khimi. T.5. No.3. X139 (1950).

[5] Hồ Viết Quý, Nguyễn Tinh Dung. *Các phương pháp phân tích Hoá lý. tr222-224*. Trường ĐHSP Hà nội I (1999).

[6] Hồ Viết Quý. *Nghiên cứu cơ chế tạo phức giữa ion kim loại và thuốc thử hữu cơ (phức đơn phối)*. Thông báo khoa học. Trường ĐHSP Hà nội I. Số I. tr23-27 (1992).

[7] Hồ Viết Quý, *Nghiên cứu cơ chế tạo phức giữa ion kim loại và thuốc thử hữu cơ (phức đa phối)*. Thông báo khoa học. Trường ĐHSP Hà nội I. Số I. tr28-30 (1992).

ỨNG DỤNG CÁC PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ UV/VIS ĐẠO HÀM VÀ ĐẠO HÀM TỶ ĐỐI ĐỂ PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG MỘT SỐ THUỐC NHIỀU THÀNH PHẦN

Trịnh Văn Quỳ, Đặng Trần Phương Hồng và cộng sự
Viện Kiểm nghiệm - Bộ Y tế

Summary

A number of applications of the first- and second-derivative spectrophotometric method in the UV region for assaying active ingredients of multicomponent pharmaceutical formulations are reported. It is shown to analyse by the technique without separation such mixtures of Caffeine and Sodium benzoate; Chloramphenicol and Nipagin; Vitamin B_1 and Vitamin B_6; Chloramphenicol, Dexamethasone sodium phosphate and Naphazolin nitrate; Sulfadoxine and Pyrimethamine; Benzoic acid and Salicylic acid; Rifampicin and Isoniazid, and so on. Experimental results of analysis were accurate and in high precision, comparable to those from the HPLC method.

1-/ Phổ đạo hàm và đạo hàm tỷ đối:

Do những hạn chế và nhược điểm của phương pháp quang phổ UV/Vis truyền thống, nhất là trong trường hợp phân tích hỗn hợp các chất mà phổ hấp thụ của chúng chồng phủ lên nhau, vào cuối những năm 50, người ta có ý tưởng làm bộc lộ rõ các đặc điểm của phổ hấp thụ bằng cách lấy đạo hàm của chúng. Ý tưởng này chỉ phát triển thành hiện thực trong vài chục năm gần đây nhờ sự tiến bộ vượt bậc của công nghệ xử lý thông tin và máy tính điện tử. Những phần mềm chuyên dụng chạy trên các máy tính điện tử được kết nối với máy quang phổ đã cho phép chuyển đổi phổ hấp thụ thành phổ đạo hàm bậc nhất, bậc hai hoặc cao hơn.

Nhờ sự làm nổi bật những đặc điểm của phổ, phương pháp phổ đạo hàm đã được dùng để hạn chế sự gây trở ngại của các dải phổ chồng lên nhau. Trong việc phân tích các dược phẩm, phổ đạo hàm đặc biệt có ích khi phân tích hỗn hợp 2 hay nhiều thành phần, cũng như khi định lượng các chất với sự có mặt những chất khác như các tạp chất, các sản phẩm phân huỷ của chúng cũng như các phụ gia trong các dạng bào chế.

1.1.-/ Phổ đạo hàm:

Trong phương pháp phổ đạo hàm, độ hấp thụ (A) của mẫu được lấy vi phân đối với bước sóng (λ) để tạo ra đạo hàm bậc 1, bậc 2, bậc cao hơn:

$A = f(\lambda)$; $dA/d\lambda = f'(\lambda)$; $d^2A/d\lambda^2 = f''(\lambda)$; v.v.. .

Phổ đạo hàm bậc 1 là tốc độ biến thiên của độ hấp thụ đối với bước sóng; nó đi qua điểm 0 tại bước sóng trùng với λ_{max} của phổ hấp thụ và về hai phía của điểm 0 này có một cực đại và một cực tiểu ứng với các bước sóng là điểm uốn của phổ hấp thụ. Đối với đạo hàm bậc 2, nét đặc trưng nhất là có một cực tiểu chính tại bước sóng λ_{max} của phổ hấp thụ, ngoài ra còn có 2 cực đại phụ ở hai phía của cực tiểu chính. Trong khi đó, phổ đạo hàm bậc 4 có một cực đại chính tại λ_{max} của phổ hấp thụ, ngoài ra là 2 cực đại phụ và 2 cực tiểu phụ. Như vậy, chỉ từ một cực trị của phổ hấp thụ ta sẽ có số cực trị bằng số bậc phổ đạo hàm cộng thêm 1, và xét về mặt định tính, phổ đạo hàm phức tạp hơn phổ hấp thụ làm cho nó có tính đặc trưng cao hơn.

Về phương diện định lượng, chúng ta thấy như sau: theo định luật Lambert - Beer, độ hấp thụ tỷ lệ với bề dày lớp dung dịch mà ánh sáng đi qua (l), với nồng độ chất tan trong dung dịch (C) và với hệ số hấp thụ riêng ($E^{1\%}_{1cm}$):

$$A = E^{1\%}_{1cm} . C . l$$

Do đó : $\frac{dA}{d\lambda} = \frac{dE^{1\%}_{1cm}}{d\lambda} . C . l$ (1) và $\frac{d^2A}{d\lambda^2} = \frac{d^2E^{1\%}_{1cm}}{d\lambda^2} . C . l$ (2)

Ta biết rằng l là bề dày của lớp dung dịch luôn luôn không đổi, và tạI một bước sóng nhất định thì đạo hàm của $E^{1\%}_{1cm}$ là một hằng số, cho nên từ (1) và (2) ta thấy giá trị của đạo hàm của A chỉ còn phụ thuộc tuyến tính với nồng độ (C) của dung dịch.

NgoàI ra, vì phổ đạo hàm là kết quả của sự chuyển đổi từ phổ hấp thụ mà thành, cho nên giá trị của phổ đạo hàm tạI mỗI bước sóng cũng có sự cộng tính như phổ hấp thụ khi ta đo phổ của hỗn hợp nhiều chất:

$$A_t = A_1 + A_2 + \ldots + A_n$$

$$\frac{dA_t}{d\lambda} = \frac{dA_1}{d\lambda} + \frac{dA_2}{d\lambda} + \ldots + \frac{dA_n}{d\lambda} \quad \text{và} \quad \frac{d^2A_t}{d\lambda^2} = \frac{d^2A_1}{d\lambda^2} + \frac{d^2A_2}{d\lambda^2} + \ldots + \frac{d^2A_n}{d\lambda^2}$$

Phổ đạo hàm có một tính chất đặc biệt là: tại các đIểm cực trị của đường cong hấp thụ thì đạo hàm bậc 1 của nó bằng 0 và tạI các đIểm uốn của đường cong hấp thụ thì đạo hàm bậc 2 bằng 0. Trên phổ đạo hàm bậc 1 của chất thứ nhất, số bước sóng ứng với giá trị 0 sẽ nhiều hơn số bước sóng có hấp thụ cực đạI ở phổ hấp thụ. TạI những đIểm có giá trị 0 này ta dễ gặp một giá trị khác 0 trên phổ đạo hàm bậc 1 của chất thứ 2. Vậy tạI bước sóng đó có thể xác định được chất thứ 2 một cách độc lập, không bị ảnh hưởng nhiều ít của chất thứ nhất

1.2.-/ Phổ đạo hàm tỷ đối:

Giả sử có một dung dịch chất A ở nồng độ A có một phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến và một dung dịch chất C ở nồng độ C^0 có một phổ hấp thụ khác. Tại mỗi bước sóng ta có một giá trị của tỷ số giữa độ hấp thụ của A với độ hấp thụ của C ở nồng độ C^0. Đường biểu diễn mối liên hệ giữa các giá trị này với bước sóng ánh sáng là phổ tỷ đối của A so với C ở nồng độ C^0 và đạo hàm của phổ tỷ đối này được gọi là phổ đạo hàm tỷ đối của dung dịch A so với dung dịch C ở nồng độ C^0.

Phổ đạo hàm của phổ tỷ đối của một dung dịch chứa 3 thành phần hấp thụ quang so với 1 trong 3 thành phần đó cho phép có thể định lượng được 2 thành phần kia tại các bước sóng mà giá trị đạo hàm của phổ tỷ đối một trong 2 chất đó bằng 0. Đó là nguyên lý của phương pháp phổ đạo hàm tỷ đối để định lượng các thành phần có hấp thụ quang trong hỗn hợp.

2.-/ Tổng hợp các kết quả nghiên cứu phân tích dang bào chế có ứng dụng phổ đạo hàm:

Chúng tôi triển khai ứng dụng phương pháp phổ đạo hàm trên các máy quang phổ UV/VIS Hitachi U3210, Beckman Du 650i, GBC Cintra 40, Hewlett Packard HP 8453, Shimadzu 2101PC để phân tích định lượng các thành phần trong dạng bào chế chứa 2 hoặc 3 thành phần. Mỗi ứng dụng đều được khảo sát để xác định bước sóng làm việc (đo phổ đạo hàm), khoảng nồng độ tuyến tính, độ lặp lại và độ đúng bằng phương pháp thêm hoặc so với phương pháp phân tích khác tin cậy. Kết quả tổng hợp được trình bày ở bảng sau:

TT (1)	Tên mẫu phân tích (2)	Thành phần trong mẫu được phân tích (3)	Kỹ thuật ứng dụng (Bậc đạo hàm: f_1; f_2 .. ..;Bước sóng làm việc: λ_w) (4)	Kết quả (Sai số tương đối e_r ; Độ đúng: μ) (5)
1	Thuốc tiêm cafein 7%	Cafein 7% Natri benzoat 10%	f_2 , λ_w = 280 nm f_1 ; λ_w = 245 nm f_1 ; λ_w = 273 nm	e_r =0,88%; μ = 100,8% e_r = 1,16% ; μ = 99,4% e_r =3,28%; μ = 99,2%
2	Thuốc nhỏ mắt Clora-mphenicol 0,4% Nipagin	Cloramphenicol 0,4% Nipagin 0,1%	f_1 ; λ_w = 227 nm f_1 ; λ_w = 255,4 nm	e_r =0,49%; μ = 96,3% e_r =0,34%; μ = 99,3%
3	Viên nang Vitamin B1+B6	Vitamin B1 250 mg/v Vitamin B6 250 mg/v	f_1 ; λ_w = 252,4 nm f_1 ; λ_w = 290,6 nm f_2 ; λ_w = 228,6 nm f_2 ; λ_w = 239,2 nm f_1 ; λ_w = 226,5 nm f_1 ; λ_w = 247,2 nm f_2 ; λ_w = 258 nm	e_r = 0,89% ; $\mu \cong$ HPLC e_r = 0,85% ; $\mu \cong$ HPLC e_r = 1,61% ; $\mu \cong$ HPLC e_r = 0,62% ; $\mu \cong$ HPLC e_r = 1,30% ; $\mu \cong$ HPLC e_r = 1,21% ; $\mu \cong$ HPLC e_r = 1,43% ; $\mu \cong$ HPLC
4	Thuốc nhỏ mắt Clo- dexa	Cloram phenicol 0,4% Dexamethason 0,1%	f_2 ; λ_w = 254,6 nm f_2 ; λ_w = 267,7 nm f_2 ; λ_w = 278,4 nm f_1 ; λ_w = 238,3 nm	e_r = 2,22% ; μ HPLC e_r = 2,35% ; $\mu \cong$ HPLC e_r = 1,93% ; $\mu \cong$ HPLC e_r = 2,74% ; $\mu \cong$ HPLC
5	Thuốc nhỏ mắt Collydexa	Cloram phenicol 0,4% Dexamethason 0,1% Naphazolin 0,05%	f_1 tỷ đối; λ_w=218,6 nm f_1 tỷ đối; λ_w=223,4nm f_1 tỷ đối; λ_w=239,4nm	e_r = 1,18% ; μ =100,8% e_r = 2,21% ; μ = 99,2% e_r = 2,49% ; μ =100.9%
6	Viên nén Fansida	Sulfadoxin 500 mg/v Pyrimethamin 25 mg/v	f_1 ; λ_w = 262,3 nm f_1 ; λ_w = 240,5 nm	e_r = 0,74% ; $\mu \cong$ HPLC e_r = 2,90% ; $\mu \cong$ HPLC
7	Viên bao đường Mg - B6	Vitamin B6	f_1 ; λ_w = 278,1 hoặc 302 nm f_2 ; λ_w = 295 hoặc 309,3 nm	e_r = + 1,3% e_r = - 0,97%
8	Thuốc mỡ Benzosali	Acid Benzoic 6% Acid Salicylic 3%	f_2 ; λ_w = 282,7 nm f_2 ; λ_w = 295 nm	e_r = 0,75% ; $\mu \cong$ DĐVN e_r = 0,24% ; $\mu \cong$ DĐVN
9	Viên nang Rifampicin + Isoniazid	Rifampicin 150 mg/v Isoniazid 100 mg/v	f_1 ; λ_w = 263 nm f_1 ; λ_w = 224 nm	e_r = 1,2% ; $\mu \cong$ HPLC e_r = 0,35% ; $\mu \cong$ HPLC

3.-/ Kết luận:

Phương pháp quang phổ đạo hàm đã được chúng tôi triển khai ứng dụng để phân tích định lượng các hoạt chất trong dạng bào chế chứa 2 hoặc 3 thành phần, không phải qua giai đoạn chiết tách. Nhiều dạng bào chế khác nhau đã được khảo sát, trong đó có thuốc tiêm, thuốc nhỏ mắt, viên nang, viên nén, viên bao đường, thuốc mỡ. Có trường hợp đối tượng phân tích là dạng bào chế một hoạt chất nhưng lại có mặt chất bảo quản hoặc tá dược là những thành phần có ảnh hưởng rất lớn đến việc định lượng hoạt chất chính nếu dùng phương pháp quang phổ UV/VIS thông thường. Việc phân tích và lý giải tại sao phải dùng kỹ thuật phổ đạo hàm với sự minh hoạ bằng ví dụ cụ thể đã nêu lên được những ứng dụng khá rộng rãi và đa dạng của phương pháp này trong kiểm nghiệm thuốc. Trong các công trình nghiên cứu đã thực hiện, kết quả phân tích thu được có độ chính xác cao, độ đúng tốt, có thể so sánh tương đương với phương pháp HPLC hoặc phương pháp của Dược điển Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

(1) A. Parra & Co., J. Pharm. & Biomed. Analysis, vol. 11, 6, 177 (1993)
(2) J. A. Murillo & Co., J. Pharm. & Biomed. Analysis, vol. 13, 6, 769 (1995)
(3) J. M. Gacia Fraga & Co., J. Pharm. & Biomed. Analysis, vol. 9, 2, 109 (1991)
(4) J. J. Bergas Nevado & Co. Talanta, vol. 39, 5, 547 (1992)
(5) B. Morelli, J. Pharm. & Biomed. Analysis, vol. 13, 3, 219 (1995)
(6) Dược điển Anh 1993
(7) Dược điển Mỹ XXIII (1995)

KẾT HỢP PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH QUANG PHỔ PHÁT XẠ VÀ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ ĐỂ PHÂN TÍCH CÁC KIM LOẠI THÀNH PHẨM

Nguyễn Văn Định - Dương ái Phương - Nguyễn Văn Đến

Abstract : *Atomic Emission Spectrometry and Atomic Absorption Spectrophotometry are being used increasingly nowadays. The flexible combination of these two methods makes the analyst's work simpler while the accuracy and the reproducibility can still be acceptable. Especially, this combined method is performed effectively in metal analysis.*

1. Đặt vấn đề

Ngày nay kim loại được sử dụng rất rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp. Việc kiểm tra chất lượng kim loại rất quan trọng, nhất là kiểm tra để rồi sau đó quyết định đưa khối kim loại đó vào sản xuất ra các thành phẩm phục vụ cuộc sống con người (chế tạo máy, dụng cụ gia đình, công nghiệp thực phẩm, điện, điện tử...)

Thường việc kiểm tra chất lượng kim loại như thế được thực hiện ở phòng thí nghiệm của nhà máy luyện kim. Khi đã khống chế được đầu vào của quặng đem luyện và qui trình luyện kim, người ta biết được những tạp chất nào còn sót lại đáng kể sau khi luyện và nghiên cứu, xem xét phân tích các tạp chất đó để quyết định chất lượng kim loại chính.

Điều gì sẽ xảy ra nếu đầu vào của quặng là đa dạng ? Lúc đó sẽ rất khó biết hết được các tạp chất. Cũng như vậy khi gặp một khối kim loại bất kỳ. Rõ ràng rằng việc chỉ nếu nghiên cứu đo đạc các tạp chất theo trình tự có sẵn cho từng dạng kim loại hẳn là chưa đủ.

Kết hợp phương pháp phân tích quang phổ phát xạ với ưu thế nhanh và rẻ tiền để phân tích định hình toàn bộ các tạp chất có trong mẫu. Định lượng gần đúng các tạp chất có hàm lượng bé và xác định bằng phương pháp hấp thu nguyên tử các tạp chất có hàm lượng lớn (mà ở đó phương pháp quang phổ phát xạ đã gặp phải sai số lớn). Tính tổng các tạp chất và suy ngược lại được hàm lượng của kim loại chính với sai số chấp nhận được.

2. Bản chất của phương pháp

2.1. Quang phổ phát xạ nguyên tử [1]

Các nguyên tố có mặt trong mẫu được đặt trong miệng lỗ điện cực than tinh khiết được kích thích bay hơi và bức xạ ánh sáng bằng nguồn hồ quang xoay chiều. Phổ phát xạ của các nguyên tố có trong mẫu được chụp bằng máy quang phổ. Tiến hành xác định định lượng gần đúng nồng độ các nguyên tố có trong mẫu bằng phương pháp hiện vạch và tăng cường độ vạch có kết hợp với phương pháp so sánh với phổ chụp các etalon trong cùng một điều kiện thí nghiệm [5]. Sai số cho phương pháp này được tính không quá một bậc nồng độ. ở điều kiện vi lượng (<0,1%) sai số tương đối không quá 50% [2].

2.2. Quang phổ hấp thu nguyên tử

Mẫu kim loại được xử lý bằng phương pháp hoá học để đưa về dạng dung dịch [3]. Dung dịch này được đưa vào buồng nguyên tử hoá của máy hấp thụ nguyên tử. Dùng ngọn lửa để nguyên tử hoá và đo độ hấp thụ (Abs) của một nguyên tố cần đo. Sử dụng đường chuẩn (calibration) từ phép đo Abs của những dung dịch chuẩn ta suy được nồng độ của nguyên tố đó. Đường chuẩn sử dụng tuyến tính và tuân theo định luật Lambert – Beer.

2.3. Tính toán kết quả và sai số

Tính tổng các tạp chất có trong mẫu theo hai phương pháp đã đo và sai số tuyệt đối mắc phải.

Thực hiện phép trừ với 100% ta có được hàm lượng của kim loại chính ở trong mẫu.

3. Thiết bị sử dụng

- Máy quang phổ phát xạ nguyên tử lăng kính hay cách tử.
- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử.

4. Kết quả thực nghiệm [4]

Khảo sát 4 mẫu Cu tinh, Sn tinh, Zn tinh và Pb tinh trên thị trường theo phương pháp vừa nêu với các bước sau :

- Chụp phổ phát xạ của từng mẫu : lượng cân phân tích là 50mg
- Phân tích và ghi nhận lại các nguyên tố có hàm lượng > 0,03% để phân tích tiếp bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử. (Kết quả cho trên bảng 1)

Bảng 1 : Kết quả phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử

Nguyên tố	Mẫu Cu		Mẫu Sn		Mẫu Zn		Mẫu Pb	
	Hàm lượng %	SS tuyệt đối %	Hàm lượng %	SS tuyệt đối %	Hàm lượng %	SS tuyệt đối %	Hàm lượng %	SS tuyệt đối %
Al	0,01	0,005	0,005	0,002	0,003	0,002	0,01	0,005
Si	0,02	0,01	0,01	0,005	0,005	0,002	0,01	0,005
Mg	0,005	0,002	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,002	0,001
Fe	* 0,03		* 0,05		0,005	0,002	* 0,03	
V	-	-	0,0001	0,00005	-	-	-	-
Mn	* 0,05		0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,003	0,002
Ti	0,005	0,002	0,002	0,001	0,001	0,0005	0,005	0,002
Ni	0,0002	0,0001	0,001	0,0005	0,0005	0,0002	0,001	0,0005
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo	-	-	0,0002	0,0001	-	-	-	-
Sn	0,002	0,001	* > 10		0,007	0,003	0,02	0,01
Sb	-	-	0,015	0,005	0,005	0,002	* > 1	
As	-	-	0,015	0,005	-	-	* 0,15	
Bi	0,002	0,001	* 0,05		-	-	0,02	0,01
Cu	* > 10		* 0,03		0,001	0,0005	* 0,03	
Au	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	0,002	0,001	0,0005	0,0002	0,001	0,0005	0,005	0,002
Pb	0,003	0,002	* 0,1		* > 0,1	-	* > 10	
Zn	* > 0,1		0,003	0,002	* > 10	-	0,005	0,002
Cd	-	-	-	-	0,003	0,002	-	-
Ga	-	-	0,0001	0,00005	-	-	-	-
In	-	-	0,0001	0,00005	-	-	-	-
Tl	-	-	-	-	-	-	0,001	0,0005
Co	-	-	-	-	-	-	-	-

* Các chỉ tiêu cần được đo trên máy hấp thụ nguyên tử.

- Hòa tan một lượng cân thích hợp mẫu bằng acid HCl hay cường thủy (tùy theo kim loại).
- Đo trên máy hấp thụ nguyên tử các nguyên tố cần thiết [6] (Kết quả cho trên bảng 2)

Bảng 2 : Kết Quả Phân Tích Quang Phổ Hấp Thụ Nguyên Tử

Nguyên tố	Mẫu Cu		Mẫu Sn		Mẫu Zn		Mẫu Pb	
	Hàm lượng %	SS tuyệt đối %	Hàm lượng %	SS tuyệt đối %	Hàm lượng %	SS tuyệt đối %	Hàm lượng %	SS tuyệt đối %
Zn	0,16	0.03	-	-	-	-	-	-
Mn	0,041	0,012	-	-	-	-	-	-
Fe	0,025	0,010	0,037	0,014	-	-	0,025	0,010
Pb	-	-	0,072	0,017	0,15	0,03	-	-
Bi	-	-	0,056	0,010	-	-	-	-
Cu	-	-	0,034	0,012	-	-	0,029	0,010
Sb	-	-	-	-	-	-	2,96	0,18
As	-	-	-	-	-	-	0,14	0,02

- Tổng hợp các số liệu phân tích ở hai phương pháp ta tính được hàm lượng của kim loại chính như sau :

Mẫu Cu : Σ tạp chất = 0,275 Sai số = 0,076 Hàm lượng Cu : 99,73 ± 0,08%

Mẫu Sn : Σ tạp chất = 0,253 Sai số = 0,074 Hàm lượng Sn : 99,75 ± 0,07%

Mẫu Zn : Σ tạp chất = 0,184 Sai số = 0,046 Hàm lượng Zn : 99,82 ± 0,05%

Mẫu Pb : Σ tạp chất = 3,236 Sai số = 0,260 Hàm lượng Pb : 96,76 ± 0,26%

5. Một số nhận xét từ kết quả thực nghiệm

5.1. Rút bớt được số phép đo trên thiết bị hấp thụ nguyên tử. Điều này rút ngắn thời gian phân tích và giá thành kiểm định. Thật vậy, số tạp chất xuất hiện trong các kim loại như trên dao động từ 12 – 19 nguyên tố. Nhờ kết hợp với quang phổ phát xạ, số chỉ tiêu phải đo trên hấp thụ nguyên tử chỉ còn 1-4 nguyên tố.

5.2. Phát hiện thêm một số tạp chất không thường xuyên có trong kim loại. Tổng hàm lượng do các tạp chất này đóng góp là không nhỏ đôi khi vượt quá sai số cho phép và gây ảnh hưởng nhiều lên kết quả phân tích.

Ví dụ : Với kim loại Sn tinh, việc đánh giá thường chỉ ở 6 nguyên tố chủ yếu Sb, Cu, Pb, Fe, As, Bi. Trong khi tổng hàm lượng của các tạp chất không thường xuyên được nghiên cứu đã là đáng kể. Đặc biệt tổng tạp chất không thường xuyên này sẽ tăng đột biến trong các mẫu xấu. Một số kim loại khác và một số tạp chất thường xét đến cho trên bảng sau [8]

Bảng 3 : Một Số Kim Loại Và Tạp Chất Đi Kèm

Kim loại	Tạp chất đi kèm
Cu	Al, As, Bi, Fe, Sb, Sn, Zn, Ni
Pb	Ag, Cu, As, Sb, Sn, Zn, Fe, Bi, Mg
Al	Fe, Si, Cu, Zn, Ga
Zn	Pb, Cd, Fe, As, Sb, Cu, Sb
Fe	Si, Mn, P, C, S, Cu, Ni
Ni	Fe, Si, C, S, Cu, Co

5.3. Sai số tương đối của phương pháp phát xạ là lớn (50%) nhưng do khoảng hàm lượng phân tích là bé nên sai số tuyệt đối là chấp nhận được. Thường sai số cho phép trong phép phân tích này là không quá một bậc nồng độ. (Bậc nồng độ 1; 1,5; 2; 3; 5; 7)

- Sai số trong phép đo hấp thụ nguyên tử cho phép được tính từ độ lệch tiêu chuẩn tương đối cho phép : σ_p sai số tuyệt đối cho phép là :

$$\Delta_p = 0,014 \times \sigma_p \times \overline{X}$$

Trong đó : σ_p : độ lệch tiêu chuẩn tương đối cho phép

$\overline{X}$: hàm lượng trung bình của phép đo

- Tổng của hai sai số này trên kết quả đo là chấp nhận được theo tiêu chuẩn kim loại.

5.4. Rõ ràng rằng cũng không có phép đo nào khác để có thể trả lời một cách chính xác hơn ở khoảng hàm lượng 99,...%.

Ví dụ : Với kẽm tinh, khoảng tuyến tính trong phép đo hấp thụ là 0 – 1 mg/l. để đo được trong khoảng này, hệ số pha loãng mẫu phải là k = 1.000.000. Với một máy hấp thụ nguyên tử tốt và ổn định, độ ồn (noise) là 0,002 Abs. Như vậy chỉ với độ ồn, ảnh hưởng lên kết quả đo đã là 0,5%. Giá trị này lớn hơn sai số cho phép nhiều lần [3].

5.5. Có thể dùng phương pháp kết hợp này để khảo sát các kim loại khác như : Al, Ni, Mo, Pt, Ag, Mg, Fe, Au.

5.6. Đặc biệt đối với các kim loại không biết rõ nguồn gốc việc áp dụng phương pháp kết hợp này là rất cần thiết. Phương pháp giúp ta biết được các tạp chất "trộn cố ý" (mà nếu theo cách xác định các tạp chất thông thường trong kim loại, ta sẽ dễ dàng bỏ qua).

5.7. Phương pháp có độ chính xác, độ lặp lại tốt, nhanh và rẻ tiền.

6. Kết luận :

Phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử và hấp thụ nguyên tử là 2 phương pháp rất phổ biến. Việc kết hợp nhuần nhuyễn giữa 2 phương pháp sẽ giúp nhà phân tích đơn giản hoá công việc của mình rất nhiều mà vẫn đảm bảo độ chính xác. Sự kết hợp này đặc biệt có hiệu quả trong việc phân tích kim loại và thực tế cũng đã chứng minh được điều này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. TỔNG CỤC ĐỊA CHẤT : Các qui trình phân tích mẫu hoá và quang phổ trong địa chất 1986
2. CỤC ĐỊA CHẤT VIỆT NAM : Qui định về kiểm tra địa chất 1996
3. NGÔ THANH HÀ, NGUYỄN VĂN ĐỊNH : Qui trình phân tích các kim loại Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Mn bằng hấp thụ nguyên tử 1995
4. TRUNG TÂM PHÂN TÍCH, LĐBĐĐC MIỀN NAM : Các số liệu lưu trữ 1998
5. A. K. RU SA NốP : Cơ sở phân tích định lượng các khoáng vật
6. SHIMADZU : Shinadzu Application News 203 1994
7. JON C VAN LOON : Analytical AAS (Selected Method) 1980
8. NGUYỄN XUÂN PHÚ, HỒ XUÂN THANH : Vật liệu kỹ thuật điện 1996

ĐÁNH GIÁ THÀNH PHẦN CÂN BẰNG TRONG CÁC HỆ PHỨC TẠP CỦA AXIT, BAZƠ

IV. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHỨA PHỨC HIĐROXO CỦA CÁC ION KIM LOẠI

Nguyễn Tinh Dung, Đặng Ứng Vận, Hồ Văn Tâm

SUMMARY

ESTIMATION OF EQUILIBRIA COMPONENTS IN ACID-BASE COMPLEX SYSTEMS

IV. EQUILIBRIUM IN SOLUTION CONTAINING METAL HIDROXO COMPLEXES

A computer programme - using iteration algorithm based on the proton condition - written by Pascal language can be applied to all metal-hidroxo complex system. In all cases, iteration calculations have given convergence results. These results are also in an entirely good agreement with the other methods.

Trong dung dịch chứa các ion kim loại đa hóa trị thường xảy ra quá trình tạo phức hidroxo. Việc tính cân bằng thường phức tạp do trong đa số trường hợp có hình thành các phức hidroxo đa nhân. Để tính cân bằng, phương pháp phổ biến là tổ hợp phương trình các định luật cơ bản (định luật bảo toàn nồng độ, tác dụng khối lượng và bảo toàn điện tích) và trong đa số trường hợp đều dẫn tới các phương trình bậc cao khá phức tạp, mà việc giải bằng tính tay chỉ làm được nếu áp dụng các điều kiện gần đúng cần thiết [1, trang 73-77; 2, trang 311]. Trong thông báo này, chúng tôi nghiên cứu việc tính lặp theo định luật bảo toàn proton nhằm tìm ra một phương pháp tính đơn giản, bảo đảm độ chính xác cần thiết.

Trong trường hợp tổng quát đơn giản, trong hệ chứa ion kim loại M^{n+} có thể tồn tại các axit mạnh HY, bazơ mạnh XOH; các đơn bazơ B_i^- và các đơn axit HA_i.

Trong hệ, ngoài các quá trình axit - bazơ thông thường:

$$HY \rightarrow H^+ + Y^-$$

$$XOH \rightarrow X^+ + OH^-$$

$$B_i^- + H^+ \rightleftharpoons HB_i \qquad K^-_{HB_i}$$

$$HA_i \rightleftharpoons H^+ + A_i^- \qquad K_{HA_i}$$

còn có các quá trình tạo phức hidroxo một nhân:

$$M^{n+} + iH_2O \rightleftharpoons M(OH)_i^{n-i} + iH^+ \qquad {}^*\beta_i$$

và có thể còn có sự tạo phức hidroxo đa nhân:

$$jM^{n+} + iH_2O \rightleftharpoons M_j(OH)_i^{nj-i} + iH^+ \qquad {}^*\beta_{ij}$$

Từ phương trình định luật bảo toàn proton (ĐKP):

$$[H^+] = [OH^-] + [Y^-] - [X^+] - \sum_{i=1}^{m} HB_i - \sum_{i=1}^{n} [A_i^-] + \sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{l} i[M_j(OH)_i] \qquad (1)$$

có thể tổ hợp thành phương trình bậc 2 dạng:

$$\text{sum}h^2 + \text{sum}1h + \text{sum}2 = 0 \qquad (2)$$

tương tự phương trình rút ra cho hệ các axít-bazơ bất kì [3].

$$\text{Ở đây, sum} = 1 + \sum_{i=1}^{m} \left(K^{c}_{aB_i}\right)^{-1} \left[B_i^-\right] \qquad (3)$$

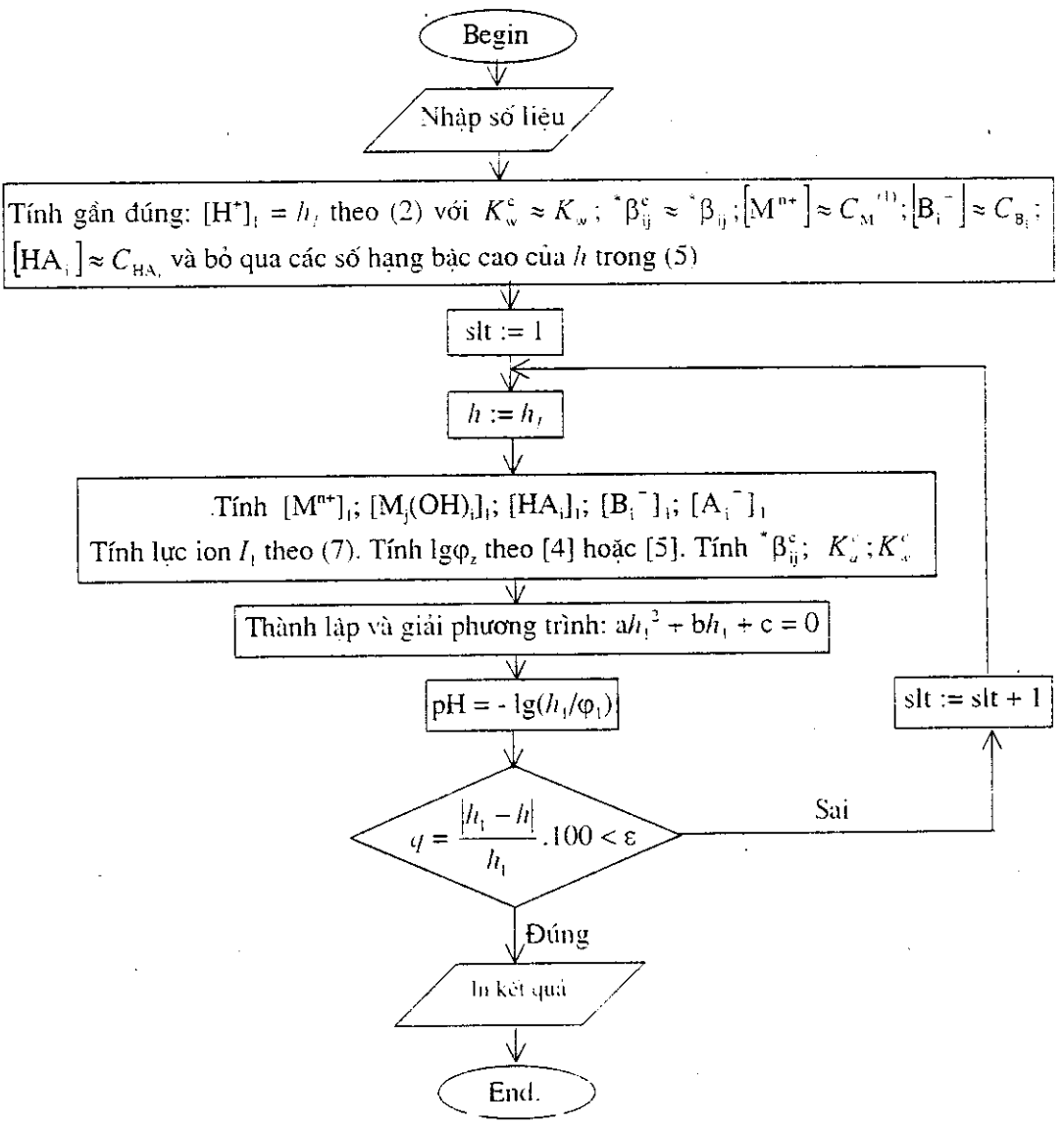
$$\text{sum1} = \left(C_{Y^-} - C_{X^+}\right) \qquad (4)$$

$$\text{sum2} = K^{c}_{w} + \sum_{j=1}^{k} \sum_{i=1}^{i_1} i \; {}^{*}\beta^{c} \left[M^{n+}\right]^{i} h^{-i+j} + \sum_{i=1}^{p} K^{c}_{aA_i} \left[HA_i\right] \qquad (5)$$

Phương pháp tính lặp:

- *Tính gần đúng bước 1:* Tính $[H^+]_1 = h_1$ theo (2) với sự chấp nhận: $K^{c}_{w} = K_W$; ${}^{*}\beta^{c}_{ij} = {}^{*}\beta_{ij}$; $[M^{n+}] = C_M$ [1]; $[B_i^-] = C_{Bi}$; $[HA_i] = C_{HAi}$ và bỏ qua các số hạng bậc cao của h trong phương trình (5) (coi $j = 1$; $i = 1$).

Bảng 1: ***Sơ đồ khối thuật toán tính cân bằng tạo phức hidroxo của các ion kim loại***



[1] Trong trường hợp sự tạo phức hidroxo xảy ra khá mạnh, có thể tính gần đúng h và $[M]$ dựa vào định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho cân bằng tạo phức hidroxo đơn nhân, nấc 1, hoặc coi gần đúng $[M^{n+}] = 1/4C_M$; $1/3C_M$; $1/2C_M$; $3/4C_M$; ...

- *Tính nồng độ các cấu tử:*

$$[M^{n+}]_1 = C_{M^{n+}} . \alpha_M \quad \text{với} \quad \alpha_M = \left(1 + \sum_{j=1}^{k} \sum_{i=1}^{l_j} j \, {}^*\beta_{ij}^c [M^{n+}]^{j-1} h_1^{-i}\right)^{-1} \qquad (6)$$

trong biểu thức (6), coi $[M^{n+}] = C_M$ [1].

$$[M_j(OH)_i]_1 = \beta_{ij} [M^{n+}]_1^j h_1^{-i}; \qquad [HA_i]_1 = C_{HA_i} . \frac{h_1}{K_{aA_i} + h_1};$$

$$[B_i^-]_1 = C_{B_i^-} . \frac{K_{aB_i}}{K_{aB_i} + h_1}; \qquad [A_i^-]_1 = C_{HA_i} . \frac{K_{aA_i}}{K_{aA_i} + h_1}$$

- *Tính lực ion:*

$$I_1 = 0{,}5\left([H^+] + [OH^-] + C_{X^-} - C_{Y^-} + \sum [B_i^-] + \sum [A_i^-] + nC_{M^{n+}} + \sum_{j=1}^{k} \sum_{i=1}^{l} (nj - i)^2 [M_j(OH)_i]\right) \qquad (7)$$

- *Tính:* - Hệ số hoạt độ theo giá trị thực nghiệm [3] hoặc theo pt Davies [4].

- ${}^*\beta_{ij}^c = {}^*\beta_{ij} \frac{\varphi_{nj-i} . \varphi_H^{\,i}}{\varphi_n^{\,j}}$ ($\varphi_H = f_H^{-1}$; $\varphi_n = f_{M^{n+}}^{-1}$; $\varphi_{nj-i} = f_{M_j(OH)_i}^{-1}$); $K_a^c = K_a . \varphi_1^{\,2}$; $K_W^c = K_W . \varphi_1^{\,2}$

- *Tính chính xác nồng độ ion $[H^+]_2$ theo (2)* và tính lặp lại cho đến khi thu được kết quả thoả mãn với sai số: $q = \frac{|h_n - h_{n-1}|}{h_n} . 100 < \varepsilon$.

Sơ đồ khối thuật toán tính cân bằng tạo phức hiđroxo có cho trong bảng 1.

Các ví dụ tính: Ví dụ 1: Tính cân bằng trong dung dịch (*hệ 1*) [1]:

$Cr(HCOO)_3$ 0.02 *M* : KNO_3 (*C*=0.69 *M*): *I*=0.81: $\lg\varphi_1$=0.156

($-\lg\beta_1$=3.8; $-\lg{}^*\beta_2$=10.0; $-\lg\beta_4$=26.0; pK_a =3.75)

Nồng độ các dạng	Không tính ảnh hưởng lực ion (*I*=0)	Tính *I* theo pt Davies *I*=0,81617072	*I* = 0.81 (const)	
			Kq tính (ĐKP)	Kq so sánh [1]
$[H^+]$	$1.076.10^{-2}$	$5.547.10^{-5}$	$5.543.10^{-5}$	$5.60.10^{-5}$
$[OH^-]$	$1.905.10^{-12}$	$3.698.10^{-10}$	$3.700.10^{-10}$	$3.662.10^{-10}$
$[Cr^{3+}]$	$6.382.10^{-2}$	$1.207.10^{-2}$	$1.207.10^{-2}$	$1.1903.10^{-2}$
$[CrOH^{2+}]$	$1.346.10^{-2}$	$7.891.10^{-3}$	$7.886.10^{-3}$	$8.005.10^{-3}$
$[Cr(OH)_2^+]$	$1.618.10^{-2}$	$4.246.10^{-5}$	$4.240.10^{-5}$	$4.397.10^{-5}$
$[Cr(OH)_4^-]$	$1.503.10^{-10}$	$7.654.10^{-17}$	$7.649.10^{-17}$	$2.88.10^{-12}$
ΣC_{Cr}	**$2.000.10^{-2}$**	**$2.000.10^{-2}$**	**$1.9999.10^{-2}$**	**$1.9952.10^{-2}$**
$[HCOO^-]$	$4.633.10^{-2}$	$5.208.10^{-2}$	$5.208.10^{-2}$	$5.201.10^{-2}$
[HCOOH]	$1.367.10^{-2}$	$7.920.10^{-3}$	$7.915.10^{-3}$	$7.986.10^{-3}$
ΣC_{HCOOH}	**$6.000.10^{-2}$**	**$6.000.10^{-2}$**	**$6.000.10^{-2}$**	**$5.9996.10^{-2}$**

Không tính ảnh hưởng lực ion (*I*=0)			Tính *I* theo pt Davies			*I* = 0.81 (const)			
slt	q%	pH	slt	q%	pH	slt	q%	pH	pH [1]
5	0.65	4.411251	5	0.65	4.410946	5	0.65	4.411251	4.4078
16	0.00	4.412233	16	0.00	4.411929	16	0.00	4.412233	

[1] Xem chú thích ở cuối trang trước

Ví dụ 2: Tính cân bằng trong dung dịch (*hệ 2*) [1]:
HCOOH 0,08 *M* (pK_a=3,75), NH_4NO_3 0,278 *M* (pK_a=9,24), $HClO_4$ 0,002 *M*, $Cr(ClO_4)_3$ 0,12 *M* ($-lg^*\beta_1$=3,8; $-lg^*\beta_2$=10,0; $-lg^*\beta_4$=26,0), *I*=1 (const); $lg\varphi_1$=0,15

Nồng độ các dạng	Tính (ĐKP) không kể ảnh hưởng lực ion (*I*=0)	*I* =1 (const)	
		Kết quả tính (ĐKP)	Kết quả so sánh [1]
$[H^+]$	$6,784.10^{-3}$	$4,745.10^{-3}$	$4,754.10^{-3}$
$[OH^-]$	$1,474.10^{-12}$	$2,107.10^{-12}$	$2.1.10^{-12}$
$[Cr^{3+}]$	$1,173.10^{-1}$	$1,1932.10^{-1}$	$1,1925.10^{-1}$
$[CrOH^{2+}]$	$2,739.10^{-3}$	$6,811.10^{-4}$	$7,07.10^{-4}$
$[Cr(OH)_2^+]$	$2,548.10^{-7}$	$3,113.10^{-8}$	$3,33.10^{-8}$
$[Cr(OH)_4^-]$	$5,537.10^{-19}$	$5,911.10^{-19}$	$1,5.10^{-19}$
ΣC_{Cr}	**$1,200.10^{-1}$**	**$1,200.10^{-1}$**	**$1,1996.10^{-1}$**
$[HCOO^-]$	$2,044.10^{-3}$	$4,022.10^{-3}$	$4,02.10^{-3}$
[HCOOH]	$7,796.10^{-2}$	$7,598.10^{-2}$	$7,600.10^{-2}$
ΣC_{HCOOH}	**$8,000.10^{-2}$**	**$8,000.10^{-2}$**	**$8,002.10^{-2}$**
$[NH_3]$	$2,358.10^{-8}$	$2,387.10^{-8}$	$2,4.10^{-8}$
$[NH_4^+]$	$2,780.10^{-1}$	$2,780.10^{-1}$	$2,78.10^{-1}$
$\Sigma C_{NH_4^+}$	**$2,780.10^{-1}$**	**$2,780.10^{-1}$**	**$2,78.10^{-1}$**

Tính pH (ĐKP) khi coi lực ion *I*=0			Kết quả tính pH (ĐKP)			Kết quả so sánh [1]
slt	q%	pH	slt	q%	pH	
2	1,01	2,168491	4	0,42	2,323766	2,3229
6	0,00	2,168535	8	0,00	2,323732	

Ví dụ 3: Tính cân bằng trong dung dịch (*hệ 3*) [1]:
$Bi(ClO_4)_3$ $5.0.10^{-2}$ *M*, $HClO_4$ 0,375 *M*, *I*=3 (const, $NaClO_4$)
($-lg^*\beta_1$=1.58; $-lg^*\beta_{66}$ = 0.33)

Nồng độ các dạng	Kết quả tính (ĐKP)			Kết quả so sánh [1]
$[H^+]$	$3,826.10^{-1}$			$3,93.10^{-1}$
$[Bi^{3+}]$	$4,666.10^{-2}$			$3,966.10^{-2}$
$[BiOH^{2+}]$	$3,071.10^{-3}$			$2,655.10^{-3}$
$[Bi_6O_6^{6+}]$	$3,774.10^{-4}$			$1,342.10^{-4}$
ΣC_{Bi}	**$5,000.10^{-2}$**			**$4,312.10^{-2}$**
pH	slt	q%	pH	0,4056
	2	0,05	0,417537	
	16	0,00	0,417255	

Ví dụ 4: Tính cân bằng trong dung dịch (*hệ 4*) [1]:
$Pb(ClO_4)_2$ 0,001 *M*, NaOH 0,0012 *M*, I=0,3 ($NaClO_4$)
($-lg^*\beta_1$=7.8; $-lg^*\beta_2$=17.2; $-lg^*\beta_3$=28,0; $-lg^*\beta_{44}$=19,9; $-lg^*\beta_{13}$= 23,4; $-lg^*\beta_{86}$= 42,7)

Nồng độ các dạng	I=0,3 (const)		
	Kết quả tính (ĐKP)		Kết quả so sánh [1]
$[H^+]$	$9,825.10^{-9}$		10^{-8}
$[OH^-]$	$1,018.10^{-6}$		10^{-6}
$[Pb^{2+}]$	$5,811.10^{-5}$		$5,94.10^{-5}$
$[PbOH^+]$	$9,375.10^{-5}$		$9,42.10^{-5}$
$[Pb(OH)_2]$	$3,799.10^{-6}$		$3,75.10^{-6}$
$[Pb(OH)_3^-]$	$6.128.10^{-9}$		$5,9.10^{-9}$
$[Pb_4(OH)_4^{4+}]$	$1,541.10^{-5}$		$1,572.10^{-5}$
$[Pb_3(OH)_4^{2+}]$	$8,385.10^{-5}$		$8,363.10^{-5}$
$[Pb_6(OH)_8^{4+}]$	$8,852.10^{-5}$		$8,805.10^{-5}$
ΣC_{Pb}	**$1,000.10^{-3}$**		**$9,994.10^{-4}$**
pH	slt	q%	pH
	27	0.99	7.960308
	83	0.00	8.007181

Ví dụ 5: Tính cân bằng trong dung dịch (*hệ 5*) [7]:
$Fe(NO_3)_3$ 0.01 *M*, I=0 ($-\lg^*\beta_1 = 3.05$; $-\lg^*\beta_2 = 6,31$; $-\lg^*\beta_{22} = 2.915$)

Nồng độ các dạng	Kết quả tính theo ĐKP (không kể ảnh hưởng lực ion, coi I=0)		Kết quả so sánh [7]
$[H^+]$	$4,654.10^{-3}$		$4,76.10^{-3}$
$[OH^-]$	$2,149.10^{-12}$		$2,10.10^{-12}$
$[Fe^{3+}]$	$5,469.10^{-3}$		$5,24.10^{-3}$
$[Fe(OH)^{2+}]$	$1,047.10^{-3}$		$9,81.10^{-4}$
$[Fe(OH)_2^+]$	$1,237.10^{-4}$		$1,13.10^{-4}$
$[Fe_2(OH)_2^{4+}]$	$1,680.10^{-3}$		$1,49.10^{-3}$
ΣC_{Fe}	**$1,000.10^{-2}$**		**$9,314.10^{-3}$**
pH	slt	q%	pH
	2	6,26	2,312834
	4	0,98	2,334487
	19	0,00	2,332162

Nhận xét:

Phương trình (2) đối với đa số trường hợp tạo phức hidroxo là một phương trình phi tuyến bậc cao đối với cả hai ẩn số $[M^{n+}]$ và h. Do đó việc giải chính xác các phương trình này là khá phức tạp nếu dùng phép tính tay. Tuy vậy việc tính lặp theo phương pháp gần đúng liên tục theo ĐKP trong mọi trường hợp đều cho kết quả khá thoả mãn. Trong tất cả các ví dụ đã nêu thì các phép tính lặp đều hội tụ.

Hệ 1 gồm $Cr(HCOO)_3$ 0.02 *M*, KNO_3 0.69 *M*, I = 0.81 (chỉ chứa các phức đơn nhân của Cr^{3+} và có cả đơn bazơ $HCOO^-$) thì số lần lặp là 5 với sai số 0.65%, và sau 16 lần lặp sẽ cho kết quả hội tụ tuyệt đối. Nếu bằng lòng với sai số 10% thì chỉ cần 3 lần lặp là đủ. Việc tính hệ số hoạt độ theo phương trình Davies cũng cho kết quả như trên.

Hệ 2 là một hệ phức tạp hơn gồm axít mạnh, hai đơn axít và dung dịch chứa ion kim loại Cr^{3+}. Áp dụng phương pháp tính lặp đã nêu ta cũng được kết quả khá phù

hợp với phương pháp giải theo phương trình bậc 3 đối với (H^+) (sau khi đã đơn giản cần thiết) [1].

Đối với các hệ 3, 4 và 5 trong đó xuất hiện các phức hidroxo nhiều nhân ta cũng được kết quả tương tự.

Hệ 3 với $Bi(ClO_4)_3$ 0,050 *M* và $HClO_4$ 0,375 *M*. lực ion I = 3, nếu thiết lập phương trình tổng quát thì sẽ dẫn tới phương trình bậc 13 [1]. Việc tính toán theo phương pháp tính lặp theo ĐKP đã cho kết quả thoả mãn sau 2 lần lặp với sai số 0,05% và cho kết quả hội tụ tuyệt đối sau 16 lần lặp. Nếu kể đến độ chính xác của các hằng số (sai số 10%) thì kết quả tính toán với kết quả thực nghiệm đo pH và đo nồng độ ion Bi^{3+} theo điện cực hỗn hống Bi [6] là khá phù hợp. Cần để ý rằng khi kiểm tra tổng nồng độ Bi ở các dạng khác nhau thì phương pháp ĐKP cho kết quả hoàn toàn thoả mãn: $\sum C_{Bi} = 5.000.10^{-2}$ còn kết quả kiểm tra các số liệu trong [1] lại quá thấp: $4,312.10^{-2}$, mặc dầu tác giả đã tính từ giá trị thực nghiệm pH = 0,4056 và kết quả tính nồng độ $[Bi^{3+}]$ phù hợp với kết quả thực nghiệm ($[Bi^{3+}]$= 0,0396).

Hệ 4 gồm $Pb(ClO_4)_2$ 1.10^{-3} *M*. NaOH $1,2.10^{-3}$ *M*. I = 0.3 ($NaClO_4$ 0,3 *M*) với sự hình thành nhiều phức hidroxo đa nhân của chì. phép tính thông thường sẽ dẫn tới phương trình bậc 6 đối với nồng độ Pb^{2+} [1]. Việc tính lặp theo ĐKP cho kết quả hoàn toàn thoả mãn với số lần lặp là 27 lần . sai số 0,99 %. Kết quả kiểm tra cho thấy tổng nồng độ các dạng của chì trong phương pháp tính lặp theo ĐKP là hoàn toàn chính xác.

Đối với *hệ 5*, trong [7] đã sử dụng phương pháp tính dựa trên sự tổ hợp các phương trình định luật tác dụng khối lượng, bảo toàn nồng độ, bảo toàn điện tích (có đơn giản nồng độ $Fe(OH)_2^+$) để rút ra phương trình bậc 3, từ đó tính lặp $[Fe^{3+}]$ theo phương trình liên hệ với ẩn số $[Fe^{3+}]$ và $[Fe^{3+}]^2$. Kết quả tính sau 2 lần lặp cho sai số ≈ 7%. Trong khi đó phương trình ĐKP được tổ hợp dễ dàng và phép tính cũng đạt được pH=2,31 sau 2 lần lặp với sai số ≈ 6% và sau 4 lần lặp sai số ≈ 1% (pH=2,33).

KẾT LUẬN

Đã lập chương trình tính cân bằng theo ngôn ngữ Pascal cho các hệ chứa các phức hidroxo kim loại với thành phần bất kì. Việc tính lặp theo điều kiện proton đối với một số hệ đã cho kết qua hội tụ và phù hợp với kết quả tính theo các phương pháp khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N.P. Kamar - Gomogheniii ionui ravnôvetxiia "Visa skola", Kharcov (1983).

2. Д.Ж.Н. Batler. Ionui ravnovexia. "Khimia", L. 1973.

3. Nguyễn Tinh Dung. Đặng Ứng Vận. Hồ Văn Tám - Đánh giá thành phần cân bằng trong hệ phức tạp của axit, bazơ. III. Hệ có chứa các axit - bazơ phân li nhiều nấc. Thông báo Hội nghị khoa học phân tích hoá, lý và sinh học Việt Nam. Hà Nội - 9/2000.

4. Davies C.W.. Hoyle J.- The dissociation constants of calcium hydroxide. J. Chem. Soc. N°1, pp. 233-234 (1951); Ion Association. Butterworths, Washington (1962).

5. N.P. Kamar - Izmerenhie parametrov ravnovexii v raxtvorax. J.A.C.. 30. N°3. 421-442 (1975).

6. Graner F., Sillen L.G. - Acta Chem. Scand.. N° 1. p. 631 (1947).

7. Theoretical Problems of Final Competition of All-Rusian Chemistry Olympiad. Prob. N° 6. p. 2. Belgorod. April. 1998.

XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI MỘT SỐ NGUYÊN TỐ HỌ LANTAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIROD CẢI TIẾN

TRẦN TỨ HIẾU, PHẠM LUẬN
Đại học KHTN - ĐHQG Hà Nội
TRẦN THỨC BÌNH
Đại học KH - Đại học Huế.

SUMMARY

SIMULTANEOUS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SOME ELEMENTS OF LANTANIT FAMILY BY IMPROVED PHIROD METHOD

Elements La, Ce, Pr, Nd in their mixture solutions were determined simultaneously by spectrophotometry. Improved Phirod method was chosen to calculate the concentrations of components. Man-made samples were made by mixing standard solutions containing ions of above elements . The spectra of complexes of these ions with Arsenazo III overlapped seriously. All the data from spectra recorded from 550 to 700 nm wave length were input into the self-made pascal program. The program could be input data by calling the file names that were created by spectrophotometer. A set of linear equations including more than 300 equations with two, three or four unknowns were solved by the least square and Gauss method. Errors between the known concentrations and calculated ones were very little that gave surprisingly correct results.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các nguyên tố họ Lantanit có tính chất hoá học rất giống nhau và thường đi kèm với nhau trong tự nhiên. Do vậy để xác định chúng, trước hết người ta phải tách riêng từng nguyên tố rồi mới xác định chúng bằng các phương pháp như chuẩn độ thể tích, trắc quang...Nhưng việc tách các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) ra khỏi nhau là việc rất khó khăn và tốn nhiều thời gian. Phổ hấp thụ của hợp chất của các NTĐH cũng như phức của chúng với các thuốc thử rất xen phủ nhau cho nên người ta đã dùng phương pháp trắc quang để xác định tổng các NTĐH. Có nhiều thuốc thử hữu cơ tạo phức với các ion của các nguyên tố này cho các phổ gần trùng nhau, thậm chí ngay cả bước sóng cực đại và bước sóng ở các điểm uốn của các phổ cũng giống nhau. Do đó ngay cả các phương pháp phân tích quang phổ hiện đại như phương pháp phổ đạo hàm cũng không thể xác định được chúng [1],[2].

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu áp dụng phương pháp Phirod cải tiến [3] để xác định đồng thời hỗn hợp hai hoặc ba hoặc bốn nguyên tố đất hiếm bằng thuốc thử Arsenazo III (Ars) có khả năng tạo phức tốt với các ion đất hiếm. Phổ của các phức này trùng sát nhau hơn cả phổ của cặp Zr và Hf với Ars mà chúng tôi đã khảo sát [4]. Nội dung nghiên cứu là ghi phổ hấp thụ của các dung dịch chuẩn chứa phức màu của từng

ion với Ars rồi ghi các phổ của các hỗn hợp phức của hai, ba hay bốn ion nghiên cứu với thuốc thử. Sau đó, sử dụng mật độ quang đo được ở các bước sóng đo trên toàn bộ miền phổ để lập hệ phương trình tuyến tính m phương trình n ẩn trong đó n ẩn là nồng độ của n chất cần xác định trong dung dịch hỗn hợp các phức màu và m là số phương trình tương ứng với số bước sóng được sử dụng và m thường lớn hơn rất nhiều so với n, tiếp đó sử dụng phép bình phương nhỏ nhất để chuyển hệ phương trình này về hệ phương trình tuyến tính n phương trình n ẩn và giải hệ phương trình này bằng phương pháp khử Gauss. Các tính toán được thực hiện bằng chương trình tự lập theo ngôn ngữ Pascal với việc nhập số liệu chỉ bằng cách gọi các tên file từ các file số liệu đo máy quang phổ ghi được vào chương trình tính. Kết quả nhận được là nồng độ của các chất cần xác định trong dung dịch hỗn hợp và sai số giữa nồng độ tính toán và nồng độ pha chế. Thông qua việc áp dụng phương pháp tính toán với phần mềm đã nêu trên các hệ phức chất chứa các ion họ Lantanit với thuốc thử Ars - mà được xem là các hệ phức tạp, bài báo nhằm mục đích khẳng định tính ưu việt của phương pháp Phirod cải tiến và sự tiện dụng của phần mềm đã được soạn thảo trong việc phân tích đồng thời các cấu tử trong dung dịch hỗn hợp có phổ hấp thụ xen phủ nhau bằng phương pháp phổ hấp thụ phân tử.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ, hoá chất:

Cân phân tích có độ chính xác 0,0001 g. Micropipet loại 250 µl, 1 ml, 2ml, 5 ml. Máy pH metter. Máy quang phổ Cary 1E UV-VIS của hãng Varian. Cốc thủy tinh, bình định mức 100 ml, 250 ml. Hoá chất sử dụng là hoá chất tinh khiết PA của hãng Merk. Dùng nước cất hai lần.

2.2. Chuẩn bị các dung dịch gốc và thuốc thử

Các dung dịch gốc được pha chế là các dung dịch muối Nitrat của riêng các ion La^{3+}, Pr^{3+} và Nd^{3+} và muối Sunfat của ion Ce^{4+} với nồng độ của các ion kim loại trên trong dung dịch là $1.00.10^{-2}$M. Các dung dịch này được pha chế từ các oxyt của các nguyên tố tương ứng bằng cách cân lần lượt lượng chính xác tương ứng các oxyt này (0.1630 gam La_2O_3; 0,1722 gam CeO_2; 0,1703 gam Pr_6O_{11} và 0,1682 gam Nd_2O_3) trên cân phân tích, thêm khoảng 3 ml dung dịch HNO_3 đặc đối với các oxyt La_2O_3, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3 hoặc 2 ml H_2SO_4 đặc và vài giọt $(NH_4)_2SO_4$ đối với oxyt CeO_2, lắc kỹ, đun nóng nhẹ đến tan hoàn toàn, thêm nước cất và định mức đến 100 ml.

Thuốc thử Arsenazo (III) $2,50.10^{-3}$M. Cân chính xác trên cân phân tích 0,500 gam thuốc thử Ars, thêm 1 ml dung dịch HNO_3 1M, định mức thành 250 ml, lắc kỹ.

Dung dịch đệm Natri axetat/Axit axetic 1M/1M. Dung dịch HNO_3 0,1 M.

2.3. Chuẩn bị các dung dịch làm việc

Lấy 1,00 ml của mỗi dung dịch gốc đã được pha chế ở trên cho riêng vào các bình định mức 100 ml và thêm nước cất đến vạch mức, lắc đều, ta được các dung dịch làm việc có nồng độ các ion là $1.00.10^{-4}$M. Riêng đối với dung dịch gốc $Ce_2(SO_4)_3$ có màu vàng, ta cũng lấy 1.00 ml dung dịch này, nhỏ một giọt dung dịch H_2O_2 (33%), đun nóng nhẹ đến mất màu và thêm nước cất định mức thành 100 ml.

Lấy 8,00 ml dung dịch thuốc thử Ars ở trên pha loãng thành 100 ml. Đây là dung dịch làm việc của thuốc thử, nồng độ của nó xấp xỉ $2,0.10^{-4}$M.

2.4. Chuẩn bị các dung dịch mau:

Các điều kiện tối ưu cho phản ứng tạo phức màu giữa Ars với các ion Lantanit đã được khảo sát. Khoảng pH thích hợp cho việc tạo phức màu cường độ cao là từ 3,45 đến 3,55 được điều chỉnh bằng dung dịch đệm Axetat và dung dịch HNO_3. Lượng thuốc thử được thêm dư và gấp khoảng 2 lần tổng lượng ion cần xác định. Lấy lần lượt vào các ống nghiệm được đánh số từ 1 đến 12 mỗi ống 1,00 ml dung dịch đệm Axetat 1M; 5,00 ml dung dịch HNO_3 0,10 M; 2,00 ml Ars $2,0.10^{-4}$M rồi thêm các dung dịch làm việc đã được chuẩn bị trước (có C = $1,00.10^{-4}$M) theo bảng [1]. Nồng độ của các ion phức trong các dung dịch phức màu cũng được đưa ra trong bảng này. Riêng dung dịch so sánh chỉ chứa 1,00ml dung dịch đệm Axetat , 8,00 ml dung dịch HNO_3 0,10 M và 1,00ml dung dịch Ars $2.0.10^{-4}$M

Bảng 1: *Bảng pha chế các dung dịch làm việc và nồng độ của các ion phức(*) trong các dung dịch màu.*

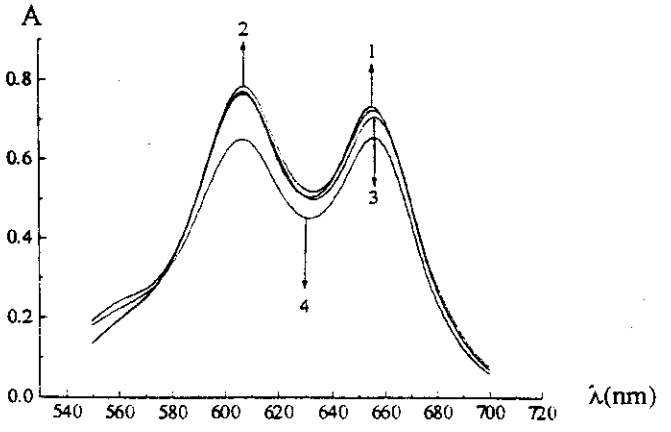
Mẫu	La		Ce		Pr		Nd	
	V(ml)	$C.10^5$ (M)	V(ml)	$C.10^5$ (M)	V(ml)	$C.10^5$ (M)	V(ml)	$C.10^5$ (M)
1	2,00	2,00	-	-	-	-	-	-
2	-		2,00	2,00	-	-	-	-
3	-		-	-	2,00	2,00	-	-
4	-		-	-	-	-	2,00	2,00
5	1,00	1,00	1,00	1,00	-	-	-	-
6	0,90	0,90	-	-	1,10	1,10	-	-
7	0,75	0,75	-	-	1,25	1,25	-	-
8	0,88	0,88	1,12	1,12	-	-	-	-
9	-	-	1,00	1,00	-	-	1,00	1,00
10	-	-	-	-	1,00	1,00	1,00	1,00
11	0,65	0,65	0,95	0,95	-	-	0,40	0,40
12	0,90	0,90	0,20	0,20	0,60	0,60	0,30	0,30

(*) Do hằng số bền của các phức của các ion họ lantanit với Ars tương đối lớn và lượng thuốc thử dư nhiều nên có thể xem các kim loại tạo phức hoàn toàn.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tiến hành đo phổ của các dung dịch mẫu từ 1 đến 12 trên máy UV-VIS ở khoảng bước sóng từ 550 đến 700 nm. Cứ 0,5 nm máy đọc một lần. Các số liệu phổ đo được khá dài (302 cặp số liệu cho mỗi phổ) nên ở đây chúng tôi chỉ đưa ra phổ đồ của

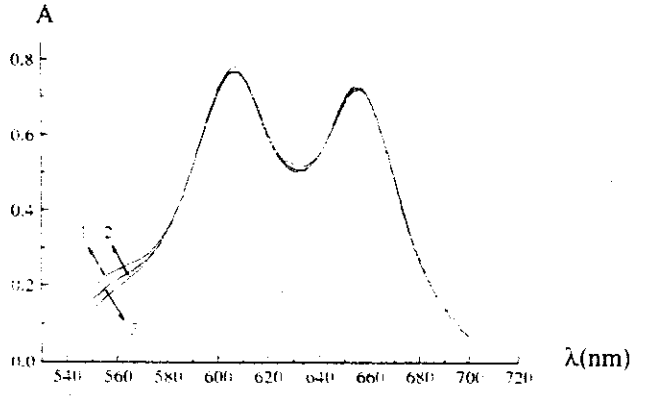
chúng. Hình 1 là phổ của các dung dịch chuẩn phức màu của các chất La, Ce, Pr và Nd với Arsenazo (III). (ở các mẫu từ số 1 đến số 4).



Hình 1: *Phổ của các dung dịch chuẩn chứa một phức màu*

(1: phổ của dung dịch phức La-Ars 2,00.10^{-5}M; 2: phổ của dung dịch phức Ce-Ars 2,00.10^{-5}M; 3: phổ của dung dịch phức Pr-Ars 2,00.10^{-5}M; 4: phổ của dung dịch phức Nd-Ars 2,00.10^{-5}M).

Hình 2 là phổ của của các dung dịch phức màu của La và Ce với Arsenazo (III).



Hình 2: *Phổ của các dung dịch phức màu của La và Ce với Ars.*

(1: phổ của dung dịch phức La-Ars 2,00.10^{-5}M; 2: phổ của dung dịch phức Ce-Ars 2,00.10^{-5}M; 3: phổ của dung dịch hỗn hợp phức La-Ars 1,00.10^{-5}M và Ce-Ars 1,00.10^{-5}M).

Các phổ của các dung dịch chuẩn và các hỗn hợp 2, 3, 4 cấu tử khác cũng có thể được biểu diễn trên các phổ đồ tương tự như các phổ đồ ở trên. Trong khuôn khổ có hạn của bài báo, nên ở đây không tiện trình bày chúng. Tuy nhiên nét chung nhất nhận thấy ở các phổ đồ này là hình dáng phổ của các phức màu giữa ion quan tám với Arsenazo (III) là rất giống nhau. Có những đường gần trùng khít lên nhau. Do đó rất khó sử dụng các phương pháp phân tích trắc quang thông thường cũng như phương pháp phổ đạo hàm để xác định chính xác hàm lượng của các cấu tử trong hỗn hợp. Sử dụng phương

pháp hồi qui tuyến tính đa biến trên cơ sở phép bình phương tối thiểu, chúng tôi đã tính nồng độ của các cấu tử trong các mẫu từ 5 đến 12. Trong việc tính toán này, chúng tôi đã sử dụng toàn bộ các số liệu từ các phổ đo được để lập ra các hệ phương trình tuyến tính gồm 302 phương trình và 2 hoặc 3 hoặc 4 ẩn tuỳ theo số cấu tử cần xác định trong dung dịch hỗn hợp, (xem [3]). Phần mềm tự lập bằng ngôn ngữ Pascal cho phép chỉ cần gọi tên các file dữ liệu của các phổ ghi được vào chương trình tính, do đó tiết kiệm được thời gian, công sức, hạn chế được các sai sót và nhàm chán trong việc nhập một khối lượng khổng lồ các số liệu riêng lẻ. Điều đó cũng cho phép nhập tối đa dữ liệu để tăng độ chính xác của phép xác định. Tuỳ thuộc vào bộ nhớ của máy tính và thiết kế của chương trình, chúng tôi thấy có thể nhập tối đa hệ 500 phương trình cho 10 ẩn số. Thực hiện các phép tính qua việc chạy chương trình trên. Các kết quả tính toán thu được ở bảng 2.

Bảng 2: *Nồng độ tính toán và sai số của phép xác định La, Ce, Pr, và Nd ở các mẫu hỗn hợp.*

Mẫu	La			Ce			Pr			Nd		
	$C_p.10^6$ (M)	$C_u.10^6$ (M)	S (%)	$C_p.10^6$ (M)	$C_u.10^6$ (M)	S (%)	$C_p.10^6$ (M)	$C_u.10^6$ (M)	S (%)	$C_p.10^6$ (M)	$C_u.10^6$ (M)	S (%)
5	10,00	9,943	-0,57	10,00	9,963	-0,37						
6	9,00	9,037	0,42				11,00	11,115	1,05			
7	7,50	7,316	-2,45							12,50	12,575	0,60
8				8,80	8,750	-0,56	11,20	11,291	0,81			
9				10,00	10,333	3,33				1,00	9,476	-5,24
10							10,00	9,936	-0,64	10,00	10,282	2,82
11	6,50	6,624	1,91	9,50	9,418	-0,87				4,00	3,827	-4,34
12	9,00	9,329	3,66	2,00	1,672	-16,39	6,00	6,241	4,07	3,00	3,279	9,31

Ghi chú: Các ký hiệu:

C_p *: Nồng độ pha chế*

C_u *: Nồng độ tính toán được sau khi chạy chương trình.*

$S(\%) = (C_u - C_p)*100/C_p$

Từ các kết quả tính toán nhận được thấy rằng: độ chính xác của phép xác định rất cao. Khi xác định các dung dịch hỗn hợp chứa hai cấu tử, sai số rất nhỏ, có trường hợp sai số chỉ dưới 1% (mẫu 5; 8) hoặc từ 0,5 đến 3% với đa số các dung dịch hỗn hợp còn lại. Với hỗn hợp ba cấu tử thì sai số của phép xác định cũng chỉ dưới 5% (mẫu 11). Với hệ 4 cấu tử thì sai số có cao hơn nhưng vẫn nhỏ hơn 16.5%. Nếu sử dụng phương pháp tính toán Phirod thông thường, tức là chỉ lập và giải hệ phương trình tuyến tính n phương trình và n ẩn số thì trong trường hợp các hỗn hợp phức tạp như trên, sai số của phép xác định có thể lên đến 100% cho hệ hai cấu tử và quá 100% cho hệ nhiều hơn hai cấu tử. Mặt khác đối với những hệ có phổ gần trùng nhau như trên thì ta không thể sử

dụng các phương pháp trắc quang hiện đại khác như phương pháp phổ đạo hàm vì khi ta đạo hàm thì cực đại và điểm uốn của các hàm nhận được lại gần trùng nhau, do đó không thể tách và xác định được các cấu tử trong hỗn hợp.

KẾT LUẬN

Các kết quả thí nghiệm trên cho phép khẳng định phương pháp tính toán có tính ưu việt và chương trình phần mềm đưa ra có khả năng đáp ứng đòi hỏi phân tích chính xác hỗn hợp hai đến ba nguyên tố họ Latanit. Do đó có thể áp dụng phương pháp để bổ sung và hỗ trợ cho các quy trình phân tích các đất hiếm hoặc các nguyên tố họ Lantanit bằng phương pháp trắc quang .

Phương pháp tính toán được áp dụng trên các hệ phức tạp điển hình có phổ hấp thụ gần trùng nhau cho kết quả khá chính xác, cho nên có thể suy luận ra rằng: đối với những hệ ít phức tạp hơn, có nghĩa là phổ hấp thụ xen phu nhau ít hơn thì khả năng cho kết quả phân tích có độ chính xác cao hơn.

Phương pháp kết hợp với phần mềm này cho phép phân tích nhanh, qui trình phân tích đơn giản không cần phải qua quá trình tách chiết, sử dụng ít thuốc thử, đồng thời tận dụng tối đa dữ liệu đo được từ máy đo quang phổ qua việc nhập file dữ liệu bằng cách gọi tên file dẫn đến tăng độ chính xác của phép xác định và giảm chi phí phân tích. Có thể áp dụng phương pháp phân tích trắc quang đồng thời đa cấu tử này trong các lĩnh vực khác nhau như hoá, y, dược... với điều kiện tiên quyết để phân tích chính xác là mật độ quang của hệ hỗn hợp phải thoã mãn tính cộng tính.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Tony Owen. *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy - A Primer*. Hewlett Packard. 1996.

[2]. James D. ingle. Jr. and Stanley R. Crouch. *Spectrochemical Analysis*. Prentice-Hall. Inc. . 1988.

[3]. Trần Tứ Hiếu, Phạm luận, Trần Thúc Bình. *Xác định nồng độ của hỗ nhiều cấu tử có phổ hấp thụ quang xen phủ nhau bằng phương pháp Phirod cải tiến sử dụng ngôn ngữ Pascal*. Hội nghị "Tin học ứng dụng trong Hoá" lần thứ hai. (1996).

[4]. Trần Tứ Hiếu, Phạm luận, Trần Thúc Bình. *Định lượng trắc quang đồng thời Zirconi và Hafni theo phương pháp Phirod cải tiến*. Tạp chí phân tích Hoá, Lý và Sinh học. T - 4. 1/1999.

[5]. K.A. Gschneinder. Jr. & L. Eyring. *Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths*. Vol. 4. North - Holland Publ. Company, 1999.

SỬ DỤNG PHƯƠNG PHAP ĐO QUANG ĐỂ ĐỊNH LƯỢNG OSTHOL VÀ CURCUMIN

APPLICATION OF THE SPECTROPHOTOMETRIC METHODS FOR THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF OSTHOL AND CURCUMIN

Nguyễn Thế Dũng*, Lê Minh Hà*, Phạm Đình Tỵ*,
Hoàng Văn Phiệt*, Trịnh Xuân Gián**

* *Viện Hoá học các HCTN, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia*

** *Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia*

Abstract: Spectrophotometric methods were applied for the quantitative determination of osthol and curcumin with errors of 0.9 % and 3%, respectively.

Osthol trong Xà sàng (Cnidium monnieri (L.) Cuss.) và Curcumin trong Nghệ vàng (Curcuma longa L.) là các hoạt chất trong hai cây thuốc cổ truyền dân tộc. Nhằm đánh giá hàm lượng của hai hoạt chất này phục vụ cho triển khai công nghệ sản xuất hoạt chất, chúng tôi đã sử dụng phương pháp đo quang UV-VIS theo như cách thông dụng [1]. Độ chính xác của phương pháp đo quang Curcumin cũng xấp xỉ như phương pháp trình bày trong tư liệu [2].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Định lượng osthol

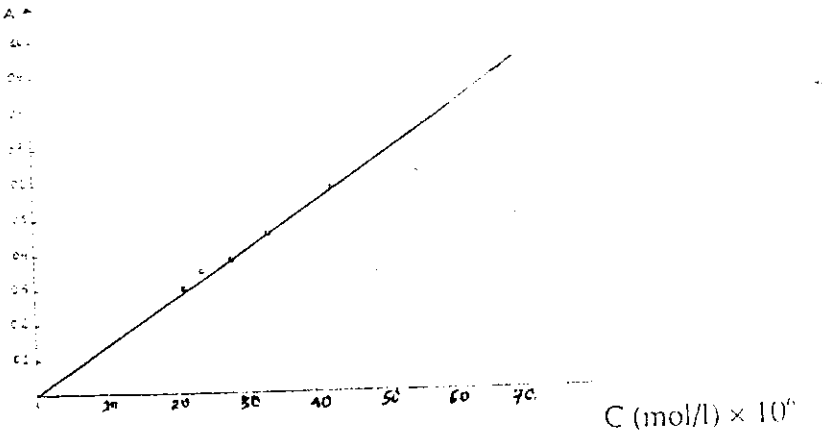
Khảo sát sự phụ thuộc mật độ quang A vào nồng độ phân tử gam của osthol (M=244,28) trong etanol ở bước sóng λ_{max} = 320 nm cho thấy, sự phụ thuộc đó tuân theo định luật Lambe - Bia trong khoảng nồng độ từ $21,14\times10^{-6}$ đến $67,66\times10^{-6}$ mol/l (xem bảng 1 và hình 1); số thí nghiệm lặp lại là 5; với xác suất 0,95 thì hệ số Student là 2,8. Độ hấp thụ phân tử tìm thấy là 13.597 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$.

Bảng 1: Xử lý thống kê các kết quả đo UV các dung dịch osthol trong etanol.

Số TT	C (mol/l) $\times 10^{-6}$	A					$\bar{A}$	σ	σ_0	S
1	21,14	0,31	0,30	0,30	0,30	0,31	0,30	0,007	0,004	0,30 ± 0,01
2	24,16	0,35	0,35	0,36	0,36	0,35	0,35	0,007	0,004	0,35 ± 0,01
3	28,19	0,38	0,39	0,38	0,39	0,38	0,38	0,007	0,004	0,38 ± 0,01
4	33,83	0,46	0,47	0,46	0,46	0,46	0,46	0,005	0,002	0,46 ± 0,01
5	42,29	0,58	0,58	0,58	0,57	0,58	0,58	0,005	0,002	0,58 ± 0,01
6	56,38	0,76	0,75	0,75	0,76	0,75	0,75	0,007	0,004	0,75 ± 0,01
7	67,66	0,90	0,91	0,90	0,90	0,90	0,90	0,005	0,002	0,90 ± 0,01

Sai số ứng với nồng độ $28,19\times10^{-6}$ và $42,29\times10^{-6}$ mol/l là 0,9%.

Trên cơ sở tư liệu [3] và kết quả trên chúng tôi chọn phương pháp sau đây để tiến hành định lượng osthol. Cân chính xác khoảng 100 mg chế phẩm osthol, pha thành dung dịch etanol trong bình định mức 250 ml. Từ dung dịch này pha chế dung dịch loãng 50 lần trong etanol với bình định mức 10 ml. Đo quang dung dịch này ở bước sóng 320 nm và xác định hàm lượng phần trăm osthol theo đường chuẩn (hình 1). Ở khoảng nồng độ này, như nói trên, sai số của phương pháp là 0,9%.



Hình 1: Sự phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ osthol trong dung dịch etanol ở bước sóng λ_{max} = 320nm.

2. Định lượng curcumin

Curcumin thực chất là hỗn hợp 3 chất: các curcumin I, II, III. Đã có nhiều công trình dùng phương pháp đo quang xác định curcumin [2]. Ở đây chúng tôi sử dụng phương pháp đo quang phù hợp với điều kiện thực tế sản xuất, không đòi hỏi công phu như phương pháp nêu trong [2], mà vẫn đạt độ chính xác xấp xỉ phương pháp này.

Tương tự như định lượng osthol, chúng tôi định lượng curcumin trong etanol ở bước sóng λ_{max} = 424 nm. Cách tiến hành cũng với 5 thí nghiệm song song, xác suất tin cậy 0,95, t = 2,8 (xem bảng 2 và hình 2). Ở đây chúng tôi dùng curcumin chuẩn có điểm chảy 180-182,6°C và dùng phân tử lượng trung bình để tính toán (338,39). Sự phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ curcumin tuân theo định luật Lambe - Bia trong khoảng nồng độ $9,46 \times 10^{-6}$ đến $28,36 \times 10^{-6}$ mol/l. Độ hấp thụ phân tử tìm thấy là 47.602 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$.

Bảng 2: Xử lý thống kê các kết quả đo mật độ quang các dung dịch curcumin trong etanol.

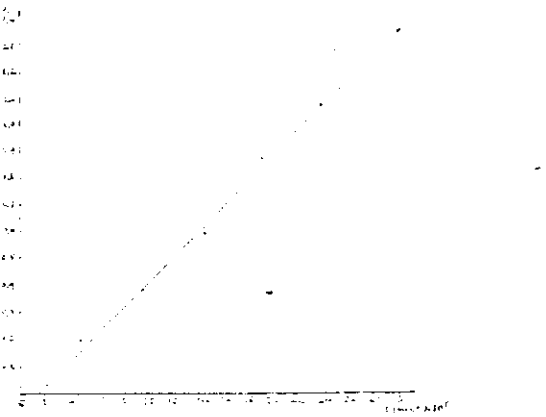
Số TT	C (mol/l) × 10^6	A					$\bar{A}$	σ	σ	S
1	4,73	0,20	0,19	0,20	0,20	0,19	0,20	0,003	0,001	0,20 ± 0,00
2	9,46	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,000	0,000	0,38 ± 0,00
3	14,18	0,59	0,59	0,59	0,58	0,58	0,59	0,003	0,001	0,59 ± 0,00
4	18,91	0,88	0,88	0,87	0,87	0,87	0,87	0,007	0,004	0,87 ± 0,01
5	23,64	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	0,000	0,000	1,07 ± 0,00
6	28,36	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	0,000	0,000	1,35 ± 0,00

Đường chuẩn có đi xuống hơi thấp hơn điểm 0 là do sử dụng phân tử gam trung bình của 3 curcumin.

Với nồng độ $18,91 \times 10^{-6}$ mol/l thì sai số tương ứng là 3%.

Theo [3] sai số sẽ là thấp nhất ở độ hấp thụ 0,63 và sai số sẽ không lớn hơn nhiều so với sai số này trong khoảng độ hấp thụ 0,8 đến 0,2, nên chúng tôi chọn cách thức sau để tiến hành định lượng. Cân chính xác khoảng 40 mg curcumin chế phẩm, pha thành dung dịch trong etanol với bình định mức 250 ml. Từ dung dịch này pha chế dung dịch loãng 40 lần,đo quang và xác định hàm lượng phần trăm

curcumin theo đường chuẩn (hình 2). Như nói trên, với khoảng nồng độ này, sai số của phương pháp là 3 %.



C (mol/l) × 10^6

Hình 2: Sự phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ curcumin trong dung dịch etanol ở bước sóng λ_{max} = 424 nm.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Điểm chảy xác định trên máy Electrothermal AI 9200, phổ IR đo trên máy Impact 410 Viện Hoá học, cân mẫu trên cân phân tích Mettler Toledo AB 204 Viện Hoá học. Etanol là loại tuyệt đối (PA) của xí nghiệp Hoá dược - Bộ Y tế. Đo quang trên phổ kế UV-1201 Shimadzu, Viện Hoá học.

1. Xây dựng đường chuẩn định lượng osthol

Cân 103.3 mg osthol chuẩn (có điểm chảy 83-84°C, phổ IR phù hợp tư liệu), pha thành dung dịch etanol trong bình định mức 250 ml, để 4 giờ. Từ dung dịch này lấy 0.125; 0.140; 0.170; 0.200; 0.250; 0.330; 0.400 ml vào các bình định mức 10 ml, thêm etanol đến vạch mức. Làm 5 thí nghiệm song song với mỗi nồng độ. Đo quang ở bước sóng 320 nm, mẫu trắng là etanol. Xử lý thống kê kết quả như bảng 1 và xây dựng đường chuẩn (hình 1).

2. Xây dựng đường chuẩn định lượng curcumin

Cân 40 mg curcumin kết tinh lại, có điểm chảy 180-182.6°C (phổ IR phù hợp tư liệu), dùng etanol tuyệt đối pha thành dung dịch trong bình định mức 250 ml, để 4 giờ. Sau đó dùng pipet lấy 0.1; 0.20; 0.30; 0.40; 0.50; 0.60 ml dung dịch này đưa vào các bình định mức 10 ml, thêm etanol đến vạch mức. Làm 5 thí nghiệm song song với mỗi nồng độ; mẫu trắng là etanol nói trên. Đo quang trên phổ kế ở bước sóng 424 nm. Xử lý thống kê kết quả như bảng 2 và xây dựng đường chuẩn (hình 2).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] *А. К. Бабко и другие. Физико-химические методы анализа. "Высшая школа", Москва, 1968, стр. 35-42.*

[2] Fadhil Jasim et al. Microchemical Journal, 1988, Vol. 5, pp. 106-110.

[3] G. W. Ewing. Instrumental Methods of Chemical Analysis, Second Edition, McGraw Hill Book Company, Inc., New York, 1960, pp. 31-34.

KIỂM TRA SỰ PHÂN BỐ KẾT QUẢ ĐO MẬT ĐỘ QUANG DUNG DỊCH THUỐC THỬ 4-(-2 PYRIDYLAZO)-REZORXIN VÀ ĐÁNH GIÁ ĐỘ CHÍNH XÁC CỦA PHÉP ĐO TRÊN PHỔ QUANG KẾ BIOCHROM 4060

Đỗ Văn Huê * **- *Nguyễn Tinh Dung*** **
*ĐHSP TP Hồ Chí Minh - **ĐHSP Hà Nội

SUMMARY

CHECKING UP THE DISTRIBUTION OF THE OPTICAL DENSITY MEASUREMENT RESULTS OF REAGENT SOLUTION 4-(-2PYRIDYLAZO)-RESORCINOL AND ESTIMATING THE PRECISION OF MEASUREMENT ON BIOCHROM 4060 SPECTROPHOTOMETER

This paper has presented the distribution of the optical density measurement results of PAR solution at different concentrations on Biochrom 4060 spectrophotometer. Treating by graphical and analysis method, it is showed that the measurement results comply with the standard distribution law (optical density range between 0,015 and 2,830). The precision of measurement is also estimated. The relative error of measurement hasn't exceeded 0,88% in the optical density range from 0,07 to 2,8.

1. Đặt vấn đề

Để có cơ sở tin cậy cho việc nghiên cứu độ nhạy của các phản ứng dùng trong phân tích vết bằng phương pháp trắc quang cần phải khảo sát hai vấn đề cơ bản: sự tuân theo định luật phân bố chuẩn và sai số của phép đo mật độ quang trên máy đo trắc quang [1,2].

Thuốc thử 4-(-2 pyridylazo)-rezorxin (PAR) là thuốc thử phổ biến trong phân tích trắc quang đã được nghiên cứu và tổng kết từ nhiều công trình khác nhau [3]. Tuy vậy, những thông tin về độ nhạy của thuốc thử và các phức chất của PAR với các ion kim loại hãy còn rất ít. Trong thông báo này chúng tôi khảo sát sự phân bố kết quả đo mật độ quang và độ chính xác của phép đo trên phổ quang kế Biochrom 4060 để chuẩn bị cho việc đánh giá thống kê độ nhạy của thuốc thử PAR

2. Phương pháp đánh giá

2.1 ***Khảo sát sự phân bố kết quả đo mật độ quang***:

Có thể tiến hành theo phương pháp đồ thị và phương pháp giải tích [4,5].

Theo phương pháp đồ thị: cần phải xây dựng giản đồ $u_i = f(A_i)$

trong đó $$u_i = (A_i - \mu)/\sigma_A \qquad (1)$$

tương ứng với tích phân xác suất: $$\Phi(u_i) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} \int_{-\infty}^{u_i} e^{-\frac{u^2}{2}} du \qquad (2)$$

ở đây, A_i = mật độ quang ở thí nghiệm thứ i

μ = giá trị mật độ quang thực của dung dịch

σ = độ lệch chuẩn của tập toàn thể

Bởi vì μ và σ chưa được biết, dạng phân bố của σ cũng chưa biết, do đó trong thực nghiệm có thể đánh giá gần đúng:

$$\Phi(u_i) = \frac{(m_i - 0{,}5)}{N} \qquad (3)$$

ở đây, m_i = tần số lũy tích; N = tổng số phép đo.

Từ (3) và (2) ta tính được u_i. Sự tuân theo định luật phân bố chuẩn được chấp nhận, nếu sự phụ thuộc $u_i = f(A_i)$ là tuyến tính.

Phương pháp giải tích: được tiến hành theo tiêu chuẩn χ^2 [4].

Giả thiết kết quả thực nghiệm tuân theo phân bố chuẩn. Tổng số phép đo N được chia thành m cấp $(m = \sqrt{N})$, đối với mỗi cấp cần so sánh tần số tuyệt đối ν_i với tần số lý thuyết ν_i' :

$$\nu_i' = Nd\varphi(u_i)/s_A \qquad (4)$$

ở đây, d là bề rộng của cấp, là hiệu giá trị đo được so với giá trị của cấp tiếp theo.

$$\varphi(u_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u_i^2}{2}} \qquad (5)$$

với u_i tính gần đúng: $u_i = \dfrac{A_i - \overline{A}}{s_A}$ (6)

trong đó, $\overline{A} = \dfrac{\sum_{i=1}^{N} A_i}{N}$ và $s_A = \left(\sum (A_i - \overline{A})^2 / (N-1)\right)^{1/2}$

Giá trị $\chi_t^2 = \sum_{i=1}^{m} (\nu_i - \nu_i')^2 / \nu_i'$ được so sánh với giá trị bảng $\chi^2(\overline{P}, k)$ [5].

Nếu $\chi_t^2 < \chi^2(\overline{P}, k)$ thì kết quả thực nghiệm sẽ tuân theo phân bố chuẩn (PBC).

nếu $\chi_t^2 > \chi^2(\overline{P}, k)$ thì sự phân bố kết quả thực nghiệm khác với PBC và cần làm rõ nguyên nhân.

2.2 ***Xác định độ chính xác của phép đo***: được tiến hành như trong [6]:

Tính $\varepsilon = \dfrac{t_{\alpha,k}}{\sqrt{N}} s_A$. $t_{\alpha,k}$: chuẩn Student với độ tin cậy α và số bậc tự do k.

Khảo sát sai số tương đối $\Delta\% = \dfrac{\varepsilon}{A}.100$ theo A.

3. Thực nghiệm và xử lí kết quả

Dung dịch PAR được pha chế từ lượng cân chính xác thuốc thử PAR của hãng Merk. Các hóa chất được lấy từ hóa chất tinh khiết phân tích, và được kết tinh lại khi cần. Mật độ quang của dung dịch PAR gốc được kiểm tra hàng ngày (không sử dụng khi mật độ quang đã biến đổi). Đo mật độ quang của các dung dịch đo trên máy Biochrom 4060 (Anh). Kiểm tra máy theo dung dịch K_2CrO_4 trong KOH 0.05 *M*. Bảo đảm nghiêm ngặt tính đồng nhất và khách quan của phép đo: thao tác thực nghiệm (vị trí cuvet, thay đổi thường xuyên dung dịch trong cuvet, nhiệt độ đo), chế độ làm việc của máy (điện áp, nhiệt độ, độ ẩm). Lực ion được thiết lập bằng muối trơ NaCl. Nhiệt độ thí nghiệm t = 26°±1°C.

Các phép xử lí nhờ các hàm thống kê và vẽ đồ thị của Excel viết thành Macro "Kiểm tra phân bố chuẩn" để tính toán với N, α tùy ý [7,8].

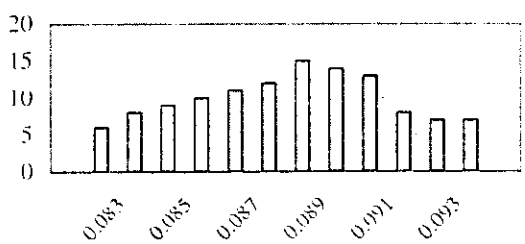
4. Kết quả và thảo luận

Trong bảng 1 có cho kết quả xử lí phép đo mật độ quang của dung dịch PAR 3.10^{-6} *M*. Các cột 1-5 là các số liệu để xử lí theo phương pháp giải tích. Cột 1 là các giá trị mật độ quang trong các phép đo độc lập, cột 2 là các tần số ν_i thực nghiệm, cột 3 là các giá trị u_i , cột 4 là hàm $\varphi(u_i)$, cột 5 là tần số lí thuyết ν_i'. Giá trị ở hàng cuối bảng là giá trị χ_t^2 và $\chi^2(\overline{P}=0{,}05,\ k=9)$.

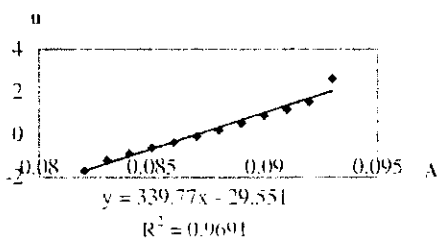
Bảng 1: Xử lí kết quả đo mật độ quang của dung dịch PAR 3.10^{-6} *M* trên máy đo Biochrom 4060 (pH=10; λ=413 nm; l=1 cm; t°=26°±1°C; *I*=0,1 (NaCl))

$\overline{A}=0.0876$				$A_{min}=0.082$		
$s_A=0.003055$				$A_{max}=0.093$		
A_i (1)	ν_i (2)	u_i (3)	$\varphi(u_i)$ (4)	ν_i' (5)	$\phi(u_i)$ (6)	u_i (7)
	0					
0.082	6	-1.83306	0.074348	2.920389348	0.045833	-1.68667
0.083	8	-1.50573	0.128407	5.043819183	0.1125	-1.21334
0.084	9	-1.1784	0.199239	7.826096047	0.1875	-0.88715
0.085	10	-0.85106	0.277733	10.90932171	0.270833	-0.61029
0.086	11	-0.52373	0.347814	13.66209295	0.3625	-0.35178
0.087	12	-0.1964	0.391321	15.37105348	0.4625	-0.09414
0.088	15	0.130933	0.395537	15.53663426	0.5875	0.221119
0.089	14	0.458265	0.359176	14.10838045	0.704167	0.536422
0.09	13	0.785597	0.293018	11.50970768	0.8125	0.887146
0.091	8	1.11293	0.214757	8.435645793	0.879167	1.170831
0.092	7	1.440262	0.141406	5.554427329	0.9375	1.534122
0.093	7	1.767594	0.083648	3.285694294	0.995833	2.638262
	120					
			$Q=\chi_t^2=11.2999$			
			$C=\chi^2(\overline{P},k)=16.919$			

Các cột 6-7 là số liệu để xử lí theo phương pháp đồ thị. Giá trị $\Phi(u_i)$ trong cột 6 được tính theo (3) và trong cột 7 là các giá trị u_i tương ứng lấy từ [5]. Đồ thị phụ thuộc tần số ν và mật độ quang A có cho trên hình 1 và đồ thị phụ thuộc *u* - *A* có cho trên hình 2.



Hình 1: Sự phân bố tần số kết quả đo theo mật độ quang đối với dd PAR



Hình 2: Sự phụ thuộc *u*=f(A) tính đối với dd PAR

Ta thấy biểu đồ tổ chức trên hình 1 có dạng đường cong Gauxơ, còn đường phụ thuộc *u* - A là tuyến tính. Điều đó cho thấy các kết quả đo tuân theo PBC. Kết quả ghi ở 2 hàng cuối của các cột từ (1)-(5) cho thấy giá trị χ_t^2 ($\chi^2(\overline{P},k)$ cũng

minh chứng kết luận nói trên. Các kết quả đo đối với các trường hợp khác cũng đều dẫn tới kết luận tương tự. Trong bảng 2 có tổng kết kết quả khảo sát theo phương pháp giải tích đối với mật độ quang của các dung dịch PAR nồng độ từ 1.10^{-7} M – 1.10^{-4} M. Cột 1 là nồng độ các dung dịch PAR, cột 2 là giá trị trung bình mật độ quang, cột 3 là độ lệch chuẩn, cột 4 là giá trị χ_t^2 và cột 5 là χ^2 ($P = 0,05, k = m - 3$).

Bảng 2: Kiểm tra sự PBC kết quả đo mật độ quang các dung dịch PAR trên máy đo Biochrom 4060 (C_{PAR}= 6.10^{-7} – 1.10^{-4} M; pH=10; I=0,1 (NaCl); λ =413 nm, N=120)

$C.10^6$	$\bar{A}$	$s_A.10^3$	χ_t^2	χ^2 (0.05, k)	$C.10^6$	$\bar{A}$	$s_A.10^3$	χ_t^2	χ^2 (0.05, k)
0.6	0.015	3.323	10.8558	18.307	30	1.092	2.497	8.8091	14.0671
0.8	0.0167	3.234	9.7732	18.307	32	1.174	2.511	9.3289	14.0671
1.0	0.0186	3.082	10.9569	16.919	36	1.330	2.774	9.6987	15.5073
3.0	0.0876	3.055	11.2999	16.919	40	1.428	2.796	12.0249	15.5073
5.0	0.163	2.991	10.3334	16.919	44	1.612	2.819	12.0929	15.5073
7.0	0.242	2.716	8.5259	15.5073	48	1.769	3.004	10.3561	16.919
9.0	0.315	2.705	9.1738	15.5073	52	1.909	3.317	10.7497	18.307
10	0.356	2.69	7.3341	15.5073	56	2.039	4.127	7.2742	12.5916
12	0.430	2.666	7.1087	15.5073	60	2.165	4.132	5.2668	12.5916
14	0.507	2.663	8.0127	15.5073	64	2.298	4.354	8.5367	12.5916
16	0.575	2.644	6.1958	15.5073	68	2.392	4.576	10.0508	12.5916
18	0.651	2.626	7.5003	15.5073	72	2.464	4.922	9.1503	14.0671
20	0.716	2.599	6.1333	15.5073	76	2.558	5.186	12.1648	14.0671
22	0.798	2.584	6.108	15.5073	80	2.602	5.504	9.3125	15.5073
24	0.881	2.572	6.6345	15.5073	92	2.773	6.305	9.4581	12.5916
26	0.953	2.577	5.8667	15.5073	100	2.830	7.359	14.5098	14.0671
28	1.027	2.481	7.9521	14.0671					

Các kết qua khảo sát sự phụ thuộc sai số tương đối $\Delta\%$ của phép đo mật độ quang theo A_x có cho trên bảng 3.

Bảng 3: Sai số tương đối $\Delta\%$ của phép đo mật độ quang A_x của các dung dịch PAR trên máy đo Biochrom 4060

$C.10^6$	$\bar{A}$	$s_A.10^3$	$\varepsilon.10^3$	$\Delta\%$	$C.10^6$	$\bar{A}$	$s_A.10^3$	$\varepsilon.10^3$	$\Delta\%$
0.6	0.015	3.323	6.01	4.00	30	1.092	2.497	4.514	0.041
0.8	0.0167	3.234	5.85	3.50	32	1.174	2.511	4.539	0.039
1.0	0.0186	3.082	5.57	2.99	36	1.330	2.774	5.014	0.038
3.0	0.0876	3.055	5.52	0.63	40	1.428	2.796	5.054	0.035
5.0	0.163	2.991	5.41	0.33	44	1.612	2.819	5.096	0.032
7.0	0.242	2.716	4.91	0.20	48	1.769	3.004	5.43	0.031
9.0	0.315	2.705	4.89	0.155	52	1.909	3.317	5.996	0.031
10	0.356	2.69	4.86	0.14	56	2.039	4.127	7.46	0.037
12	0.430	2.666	4.82	0.11	60	2.165	4.132	7.469	0.034
14	0.507	2.663	4.81	0.095	64	2.298	4.354	7.87	0.034
16	0.575	2.644	4.78	0.083	68	2.392	4.576	8.271	0.035
18	0.651	2.626	4.75	0.073	72	2.464	4.922	8..897	0.036
20	0.716	2.599	4.7	0.066	76	2.558	5.186	9.374	0.037
22	0.798	2.584	4.67	0.058	80	2.602	5.504	9.949	0.038
24	0.881	2.572	4.65	0.053	92	2.773	6.305	11.397	0.041
26	0.953	2.577	4.66	0.049	100	2.830	7.359	13.302	0.047
28	1.027	2.481	4.48	0.044					

Kết quả ở bảng 3 cho thấy giá trị Δ_{min} giao động từ 0,031% đến 0,04%,ở khu vực mật độ quang $A_i > 1$. Nếu chấp nhận sai số đo $\Delta\% \leq 0,88\%$ [6] thì thang đo mở rộng xuống đến $A_i \approx 0,07$. Ở khu vực mật độ quang thấp $A_i < 0,1$ thì sai số tăng vọt lên (tương tự các kết quả thu được trong [6]). Điểm khác ở đây là sai số rất bé ở khu vực mật độ quang lớn, do đó có thể tiến hành phép đo hầu như khắp toàn thang đo.

Kết luận

1. Đã nghiên cứu sự phân bố kết quả đo mật độ quang của dung dịch PAR ở các nồng độ khác nhau trên quang phổ kế Biochrom 4060. Việc xử lí theo phương pháp đồ thị và phương pháp giải tích (đánh giá theo tiêu chuẩn χ^2) cho thấy kết quả đo tuân theo định luật phân bố chuẩn (trong khoảng mật độ quang từ 0,015–2,830).
2. Đã đánh giá độ chính xác của phép đo mật độ quang trên máy đo Biochrom 4060. Các kết quả thu được cho thấy thang đo được mở rộng xuống đến A_i=0,07 và có thể tiến hành đo đến các giá trị mật độ quang lớn (A_i=2,8) mà sai số không vượt quá 0,88%.

Tài liệu tham khảo

1. Bulatov M.I. - Prakticheskoe rukovotstvo po photokolorimetricheskim i spectrophotometricheskim metodam analiza. "Khimia". L, 1988.
2. Nguyễn Tinh Dung, Đặng Xuân Thư - Kiểm tra sự phân bố kết quả đo mật độ quang trên các quang phổ kế Fek-56, Speckol và 724. Tuyển tập báo cáo Hội nghị hóa học toàn quốc lần thứ ba, trang 34-37, Hà Nội, 1998.
3. R.G. Anderson, G. Wickless - Heterocyclic Azo Dyestuffs in Analytical Chemistry. A Review. The Analyst, 92, N°1093, pp. 207-297 (1967).
4. K. Doerfeld - Statistika v analiticheskoi khimi. "MIR", 1969 (Nga).
5. V.V. Nalimov - Primenhenhie matematicheskoi satistiki pri analize vijestva. Fizmatghiz, 1960 (Nga).
6. N.P. Kamar, V.P. Samoilov, J.A.C, 18, N° 11, pp.1284-1290 (1963) (Nga).
7. Nguyễn Tiến, Đặng Xuân Hường - Kỹ năng lập trình Visual Basic 5, NXBGD, 1997.
8. Reed Jacobson - Visual Basic for Excel, Microsoft Press, 1993.

XÁC ĐỊNH VI LƯỢNG IỐT BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG ĐỘNG HỌC XÚC TÁC, HỆ I^-[CLOPROMAZIN - H_2O_2].

Hoàng trọng Sĩ[1], Trần Tứ Hiếu[2], Nguyễn Văn Phương[3], Hoàng Cao Thắng[1].

1.Trường Đại học Y khoa-Đại học Huế.
2.Trường Đại học Khoa học Tự nhiên-Đại học Quốc gia Hà nội.
3. Trường Đại học Khoa học-Đại học Huế.

SUMMARY

Determination of traces of iodide by the catalytic kinetic spectrophotometric method using the indicator reaction of chlorpromazine-hydrogen peroxide.

We have studied the optimum experimental conditions to determine of iodide by the catalytic kinetic spectrophotometric method using the indicator reaction of chlorpromazine-hydrogen peroxide. Optimal conditions of the method were: 10^{-5}M chlorpromazine, 1M sulfuric acid, 1 M hydrogen peroxide, 30°C temperature. Experimental results showed the method to be satisfied concerning its accuracy and repeatablity (RSD = 7,59 %; Recoveries = 101% and 97,5%).
Influences limited of interering elements have been studied. The method has been applied to the determination of iodide in natural water samples. The detection limit was 0,6 ng/ml.

1. MỞ ĐẦU.

Động học xúc tác là phương pháp thường được sử dụng để xác định vi lượng iốt trong những đối tượng sinh học và môi trường. Để tiến hành xác định iốt bằng phương pháp này cần phải chọn một phản ứng chỉ thị thích hợp. Nhiều phản ứng chỉ thị được dùng để phân tích iốt [1]. Trong số những phản ứng chỉ thị nêu trên, hệ I^-[clopromazin-H_2O_2] hiện đang được áp dụng rộng rãi. Clopromazin (CPH) là dược phẩm an thần kinh. CPH tan tốt trong nước cho dung dịch không màu. CPH rất nhạy cảm khi bị oxy hóa sẽ tạo thành sản phẩm trung gian màu đỏ bền trong môi trường axit và có hấp thu cực đại λ = 525 nm; sản phẩm trung gian này nếu tiếp tục bị oxy hóa sẽ cho hợp chất không màu.Tiến trình oxy hóa clopromazin ($C_{17}H_{19}ClN_2S$) xảy ra như sau [3,5]:

$C_{17}H_{19}ClN_2S$[không màu] + chất oxy hóa $\leftrightarrow$ $C_{17}H_{19}ClN_2SOH^{2+}$ [màu đỏ] (1).

$C_{17}H_{19}ClN_2SOH^{2+}$ [màu đỏ] + chất oxy hóa $\leftrightarrow$ $C_{17}H_{19}ClN_2SO^{3+}$ [khôngmàu].

Trong môi trường axit sufuric, phản ứng oxy hóa CPH bằng H_2O_2 xảy ra chậm. Phản ứng sẽ xảy ra nhanh khi hệ có xúc tác I^- là một trong những xúc tác cho hệ. Tốc độ của phản ứng (1) tỉ lệ với nồng độ của I^- có mặt trong dung dịch: căn cứ vào hiệu ứng xúc tác của I^-, có thể xác định nồng độ iốt trong mẫu phân tích. Bài báo này chúng tôi trình bầy một số kết quả nghiên cứu ứng dụng phản ứng chỉ thị [clopromazin-H_2O_2] để xác định iốt trong môi trường nước.

2.THỰC NGHIỆM.

2.1.Hóa chất và thiết bị.

Sử dụng các hóa chất loại PA. Nước cất 2 lần không có iốt, chuẩn bị như trong [1].Sử dụng nước cất 2 lần không có iốt để pha chế hóa chất, tráng rửa dụng cụ thủy tinh.

* Dung dịch chuẩn gốc clopromazin 0.06 M: cân 2.132g $C_{17}H_{19}ClN_2S$ hòa tan trong nước cất, định mức đến 100ml: dung dịch clopromazin 10^{-2}M được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc. Bảo quả dung dịch clopromazin trong tủ lạnh.

* Dung dịch $H_2SO_4$10 M: pha loãng từ dung dịch H_2SO_4đậm đặc với nước cất. Dung dịch $H_2O_2$10M: dùng loại đậm đặc 31% không pha loãng; kiểm tra lại nồng độ của H_2O_2 bằng cách chuẩn độ với $KMnO_4$. Dung dịch chuẩn gốc I^-(1mg/1ml): Sấy khô KI tinh khiết ở 105°C trong 8 giờ, rồi cân 0.654 g KI hòa tan trong 500ml nước cất.Các dung dịch trung gian I^-, pha loãng hàng ngày từ dung dịch chuẩn gốc.

* Tiến hành đo mật độ quang trên máy trắc quangANA-172(Nhật), cuvet thủy tinh có bề dày 1cm. Cố định nhiệt độ trên máy điều nhiệt,cách thủy Cole-Palmer. Theo dõi thời gian phản ứng bằng đồng hồ bấm giây.

2.2. Tiến hành phân tích.

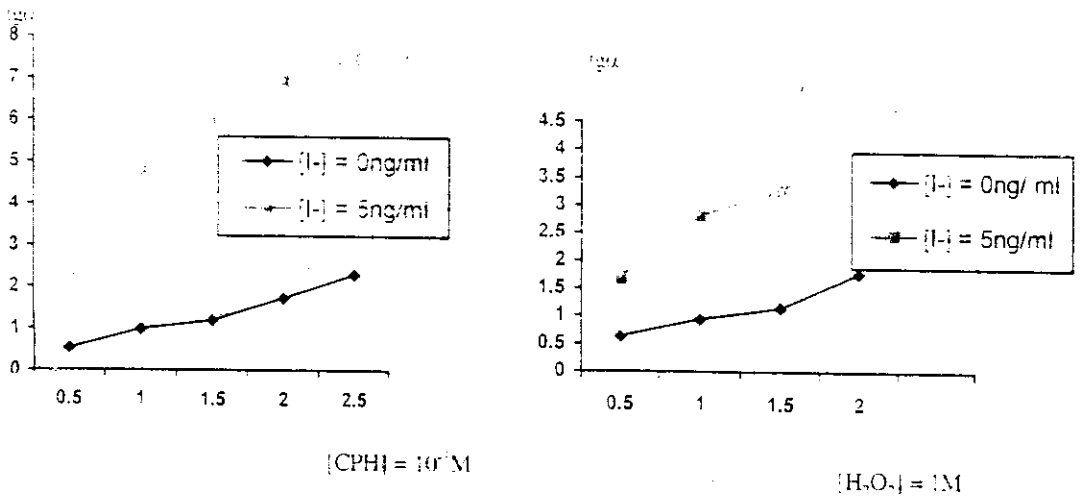
Cho vào ống nghiệm nút mài các dung dịch chuẩn I^- có nồng độ thay đổi trong khoảng 20 - 100ng/ml, thêm 1ml $H_2SO_4$10 M và 1ml CPH 10^{-2}M, thêm nước cất để có thể tích 9ml, trộn đều rồi đặt các ống trong máy điềunhiệt ở 30° ± 1°C trong 15 phút; sau đó thêm 1ml $H_2O_2$10M. Đo mật độ quang ở λ = 525 nm, khoảng cách thời gian đo mật độ quang là 1 phút. Đo tốc độ phản ứng bằng cách dựng đường biểu diễn mật độ quang (A) theo thời gian (t); rồi tính tgα = dA/dt = εldC/dt (trong đó C: nồng độ iốt ; ε hệ số hấp thụ phân tử gam ; l bề dày cuvet).

3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN.

3.1. Hệ số hấp thụ phân tử gam của $C_{17}H_{19}ClN_2SOH^{2+}$

Tiến hành khảo sát hệ số hấp thụ phân tử gam của CPH ở λ = 525 nm với các chất oxy hóa khác nhau (IO_3^-; $S_2O_8^{2-}$; Ce^{4+}; $Cr_2O_7^{2-}$), chúng tôi tínhdược hệ số hấp thụ phân tử gam của $C_{17}H_{19}ClN_2SOH^{2+}$ là $\varepsilon_{red} = 1.083.10^4 \pm 0.114.L.mol^{-1}.cm^{-1}$(với số lần thí nghiệm n =28).

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ CPH.



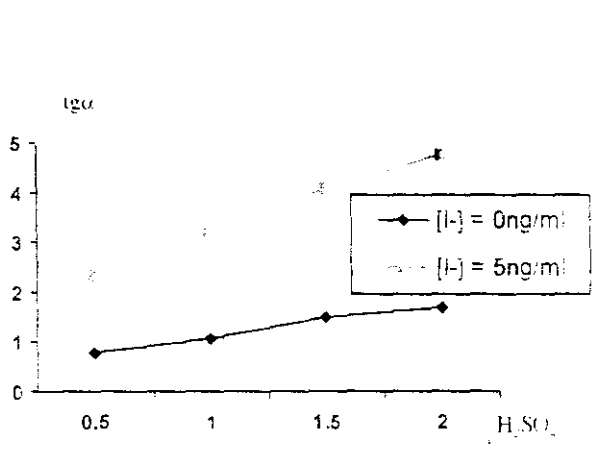
[CPH] = 10^{-2}M

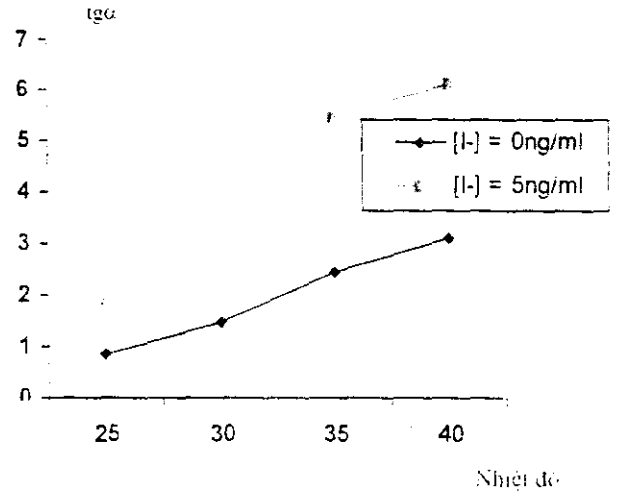
[H_2O_2] = 1M

Hình 1. Sự phụ thuộc tgα vào nồng độ CPH. Hình 2. Sự phụ thuộc tgα vào nồng độ H_2O_2

Kết quả ở hình 1 cho thấy mật độ quang của phản ứng nền và phản ứng xúc tác tăng dần theo nồng độ CPH, tuy nhiên khi nồng độ CPH lớn hơn 10^{-3}M thì đường nền tăng cao làm giảm độ nhạy của phản ứng xúc tác đồng thời khoảng tuyến tính bị thu hẹp. Theo tài liệu [5] khi nồng độ CPH lớn thì các ion cản sẽ ảnh hưởng mạnh lên phản ứng xúc tác : mặt khác, khi gia tăng nồng

độ CPH lên cao sẽ gây hiện tượng sủi bọt trong bình phản ứng, tác dụng này cũng ảnh hưởng đến việc đo mật độ quang. Để loại trừ những ảnh hưởng này,nồng độ CPH 10^{-3}M được chọn là thích hợp.





Hình 3. Sự phụ thuộc tgα vào nồng độ H_2SO_4.Hình 4. Sự phụ thuộc tgα vào nhiệt độ phản ứng

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2

Khi sử dụng H_2O_2 làm chất oxy hóa CPH thì hiệu ứng xúc tác của iốt tăng lên rõ rệt và phản ứng nền thấp, kết quả thực nghiệm cho thấy khi nồng độ H_2O_2 lớn hơn 1M thì thời gian cần để mật độ quang đạt đến cực đại xảy ra nhanh sẽ ảnh hưởng đến việc đo mật độ quang. Ngoài ra khi tăng nồng độ H_2O_2 lớn hơn 1M sẽ gia tăng hiệu ứng của phản ứng phụ (tạo thành sản phẩm không màu sufoxid) cũng ảnh hưởng đến việc đo tốc độ phản ứng; chính vì vậy nồng độ $H_2O_2$1M được chọn để tiến hành phản ứng.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ axit sufuric.

Vì sản phẩm trung gian màu đỏ $C_{17}H_{16}ClN_2SOH^{2+}$ ([CPH$^+$]) chỉ bền trong môi trường axit, theo tài liệu [2,4,6] phản ứng (1) được khảo sát trong các loại axit H_3PO_4, HCl, HNO_3, H_2SO_4, tuy nhiên chỉ có môi trường axit sufuric là thích hợp hơn cả.Từ kết quả ở hình 3 cho thấy trong khoảng nồng độ H_2SO_4 từ 0,5M đến 1M, tốc độ phản ứng của phản ứng nền thấp và phản ứng xúc tác có độ nhạy cao nhất, vì thế nồng độ H_2SO_4 1M được chọn để khảo sát.

3.5. Nhiệt độ và thời gian phản ứng.

Ảnh hưởng của nhiệt độ lên phản ứng nền và phản ứng xúc tác được khảo sát trong khoảng nhiệt độ từ 25^{0}C đến 40^{0}C. Từ biểu diễn ở hình 4 cho thấy khi nhiệt độ phản ứng lớn hơn 30^{0}C thì phản ứng nền và phản ứng xúc tác tăng lên rõ rệt, trong khoảng nhiệt độ từ 30^{0}C đến 40^{0}C, tốc độ phản ứng xúc tác xảy ra rất nhanh ảnh hưởng nhiều đến việc đo mật độ quang, để loại trừ trở ngại này, 30^{0}C được chọn là nhiệt độ tối ưu.

Từ kết quả của những khảo sát trên đây, chúng tôi nhận thấy sự gia tăng hấp thụ cực đại của [CPH^+] biến đổi theo thời gian phản ứng, sau nhiều lần thí nghiệm với mẫu trắng và mẫu có xúc tác đều cho thấy mật độ quang của [CPH^+] đạt đến hấp thụ cực đại trong vòng 5 phút, tuy nhiên ở phút thứ năm , tiến trình đo mật độ quang có dao động một ít, để tăng sự chính xác trong quá trình đo nồng độ chất xúc tác bằng phương pháp tgα, chúng tôi chọn thời gian thích hợp để tiến hành phản ứng là 4 phút.

3.6. Ảnh hưởng của một số ion cản.

Tiến hành khảo sát giới hạn ảnh hưởng của một số ion cản trên mẫu giả, điều kiện thí nghiệm như sau: [CPH] = 10^{-3}M; [H_2O_2] = 1M; [H_2SO_4] = 1M; [I^-] = 5ng/ml; nhiệt độ phản ứng là 30^{0}C; thời gian phản ứng là 4 phút. Chúng tôi đã xác định được giới hạn ảnh hưởng của một số ion cản như sau:

Bảng 1. Kết quả khảo sát giới hạn ảnh hưởng của một số ion cản.

Ion cản	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Na^+	K^+	V^{5+}	Ca^{++}	Cl^-	EDTA	NO_3^-	SO
Nồngđộ µg/ml	0.5	0.6	1000	2000	10	1500	300	7000	.5	50
Sai số %	19.88	14.29	6.94	19.66	8.28	11.86	14.70	-15.72	15.37	16..

Kết quả thực nghiệm cho thấy, khi nồng độ ion cản tăng lên thì sai số của sự xác định iốt tăng theo.Vì nồng độ iốt trong nước tự nhiên tương đối nhỏ (ppb) và dao động khá lớn, nên chúng tôi chọn nồng độ tối đa khi ion cản gây sai số < 20% là ngưỡng giới hạn ảnh hưởng. Để loại trừ ảnh hưởng của các ion cản, có thể sử dụng những chất che như axit tatric, axit sufamic, axit tatric,EDTA... [2,3,5]. Trong nghiên cứu này chúng tôi đã dùng EDTAvới nồng độ 0,01M để che Fe^{3+} và Fe^{2+}.

3.7. Đường chuẩn và khoảng tuyến tính.

Tiến hành thí nghiệm với các điều kiện như đã chọn ở trên. Chúng tôi xây dựng được đường chuẩn như sau:

$Y(100.tg\alpha) = 0,832(\pm 0,155) - 1.043(\pm 0,026)X$. {R = 0,999; P = 0.95 ; SD = 0,214}.

Đường chuẩn này tuyến tính tốt trong khoảng {2 - 10 ng/ml}.

3.8. Độ lập lại, độ hồi phục và giới hạn phát hiện.

* Tiến hành xác định hàm lượng iốt trong một mẫu nước ([I^-] = 4.48 ± 0.34 ng/ml) qua 6 lần xác định, chúng tôi tính được độ lập lại (thể hiện qua sai số chuẩn CV%) của phép đo là 7,59%.

* Khảo sát độ hồi phục bằng cách thêm những lượng I^- chuẩn vào 2 mẫu nước (đã biết nồng độ iốt trong mẫu) sau đó xác định nồng độ iốt trong những mẫu đã thêm iốt, từ đó tính được độ hồi phục là 97,5% và 101%.

* Giới hạn phát hiện. Tiến hành xác định I^- trong mẫu trắng (6 lần xác định), rồi tính giới hạnh phát hiện bằng phương pháp đường chuẩn, " quy tắc 3σ",thu được kết quả như sau: LOD = 0.6ng/ml.

3.9. Áp dụng phân tích iốt trong mẫu thực tế.

Để xác định khả năng ứng dụng của phương pháp này, chúng tôi tiến hành phân tích hàm lượng iốt trong một vài mẫu nước sinh hoạt ở Huế.

Phương pháp xác định iốt trong nước. Cho vào ống nghiệm nút mài lần lượt các dung dịch: 6ml mẫu,1ml H_2SO_4 10M,1ml EDTA 0,1M, 1ml CPH 10^{-2}M. Đặt các ống vào máy điều nhiệt cách thủy ở 30^{0}C trong 15 phút, rồi thêm 1ml $H_2O_2$10M trộn đều và đo mật độ quang ở λ = 525nm, thời gian đo mật độ quang là 4 phút; hàm lượng iốt trong mẫu nước suy ra từ đường chuẩn.

Chúng tôi đã tiến hành xác định nồng độ iốt trong 2 mẫu nước bằng phản ứng xúc tác I^-[CPH- H_2O_2] và I^-[Ce- As]. Kết quả ở bảng 2 cho thấy nồng độ iốt trong hai mẫu nước được xác định bằng hai phương pháp I^-[CPH- H_2O_2] và I^-[Ce- As] là đồng nhất với nhau.

Bảng 2. Kết quả xác định iốt trong nước sông và nước giếng ở Huế***.

Mẫu nước	Thời gian lấy mẫu	Hàm lượng iốt ng/ml*	Hàm lượng iốt ng/ml**
Sông Hương	7/4/2000	4.48 ± 0.34	4.11 ± 0.23
Nước giếng	16/4/2000	6.67 ± 0.25	6.09 ± 0.46

(*): Kết quả xác định theo phương pháp động học xúc tác, hệ I^-[CPH- H_2O_2] .

(**):Kết quả xác định theo phương pháp động học xúc tác, hệ I^-[Ce-As].

(***): Trên đây là kết quả trung bình của 3 lần xác định .

4. KẾT LUẬN.

Đã nghiên cứu những điều kiện thích hợp để xác định iốt bằng phương pháp trắc quang động học xúc tác, hệ I^-[CPH- H_2O_2]. Đã xác định giới hạn ảnh hưởng của một số ion cản, đồng thời tiến hành khảo sát độ lặp lại, độ hồi phục, giới hạn phát hiện của phương pháp và áp dụng để phân tích iốt trong một số mẫu nước có hàm lượng cỡ ppb mà không cần phải làm giàu.

Tài liệu tham khảo.

[1]. Hoàng trọng Sĩ. Định lượng iốt trong nước tiểu của học sinh tiểu học thành phố Huế. Luận án Thạc sĩ Hóa học Phân tích. Hà nội.1997.

[2]. Ashraf A.Mohamed and Masaaki Iwatsuki. Catalytic dermination of iodide using the promethazine-hydrogen peroxide redox reaction. Analyst.120 (1995):1201-1204.

[3].Bing Liang, Susumu kawakubo, et al. Catalytic dermination of iodide by a maximum absorbance method using the oxidation reaction of chlorpromazine with hydrogen peroxide. Analytica chimica Acta. 282 (1993):87-94.

[4]. P. Vinas,M.H. Cordoba and C.Sanchez-Pedreno. Kinetic determination of iodide, base on the chlorpromazine- Bromate reaction. Talanta. 34 (1987): 351-354.

[5]. Takashi Tomiyasu, Hayao Sakamoto, et al. Spectrophotometric determination of trace amount of iodide by its catalytic effect on the chlorpromazine- hydrogen peroxide reaction.Analytical Sciences. 8 (1992): 293-298 .

[6]. Takashi Tomiyasu, Hayao Sakamoto, et al.Kinetic and mechanistic study of the chlorpromazine-hydrogen peroxide for the catalytic spectrophotometric determination of iodide. Analytica Chimica Acta 320(1996): 217-227.

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG VÀNG TRONG MẪU ĐỊA CHẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHÁT XẠ NGUỒN PLASMA CAO TẦN CẢM ỨNG ICP-AES

Dương Minh Đức, Nguyễn Tiến Lượng, Đỗ thị Thìn
Trung tâm Phân tích Thí nghiệm Địa chất
Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu
Đại học khoa học tự nhiên

SUMMARY

DETEMINATION OF GOLD CONTENT IN GEOLOGICAL SAMPLES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY METHOD (ICP-AES).

Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) method have been investigated for determination of gold content in geological samples of Vietnam. The option conditions and techniques of measurement ICP-AES have been established.

Samples are dissolved with concentrated HCl, HNO_3 and HF. The dissolved gold in solution is separeted from interference elements by coprecipitation with tellurium. Then this precipitate is dissolved with aqua regia and received solution is measured by apparatus JY-38S with selected conditions.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Xác định hàm lượng vàng trong mẫu địa chất bằng phương pháp quang phổ phát xạ nguồn hồ quang đã được thực hiện ở nhiều phòng thí nghiệm ở Việt Nam. Song đối với nguồn hồ quang phương pháp này cho kết quả xác định hàm lượng vàng với độ nhạy không cao, tính chọn lọc kém; độ chính xác của phương pháp chỉ ở mức độ bán định lượng hoặc định lượng gần đúng.

Khi được nhập thiết bị quang phổ phát xạ nguồn plasma cao tần cảm ứng ICP mã hiệu JY-38S của Pháp, chúng tôi đã nghiên cứu tối ưu hoá các điều kiện để xác định hàm lượng vàng trong mẫu địa chất trên thiết bị này với độ nhạy và độ chính xác cao.

2. PHƯƠNG TIỆN NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất

- Axit HCl d = 1.19 và HCL 2N
- Axit HNO_3 d = 1.4
- Axit HF 40%
- Dung dịch $CuSO_4.5H_2O$ 4%
- Dung dịch $SnCl_2.2H_2O$ 20% trong HCl 2N
- Dung dịch Te 1mg/ml trong HCl 2N.
- Dung dịch chuẩn Au có nồng độ 0.1ppm, 1ppm, 10ppm

- Dung dịch chuẩn Pt có nồng độ 0,1ppm, 1ppm.
- Các dung dịch chuẩn của Mn, Sn, Cu, Co, W, V có nồng độ 1mg/ml.
- Các dung dịch chuẩn của Fe, Al, Ti có nồng độ 10mg/ml.

2.2. Dụng cụ:

Các loại cốc, bình định mức, pipét bằng thuỷ tinh và teflon.

2.3. Thiết bị:

- Cân phân tích, lò nung, tủ sấy.
- Máy quang phổ ICP, mã hiệu JY-38S, máy có nguồn plasma cao tần cảm ứng với nhiệt độ 8.000-10.000^{0}C, có hệ cách tử kép với độ phân giải cao.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát các thông số và điều kiện

- Chọn bước sóng

Cố định hàm lượng vàng rồi đo cường độ phát xạ I_{px} của Au ở các bước sóng khác nhau [6] (chọn 8 vạch phổ có độ nhạy phổ biến). Kết quả thu được ở bảng 1. Dung dịch đo được chuẩn bị trong nền HCl 2N với nồng độ Au là 4ppm.

Bảng 1: Sự phụ thuộc của cường độ phát xạ I_{px} vào bước sóng các vạch phổ của Au.

Bước sóng λ của các vạch phổ	191,893	195,193	200,081	201,200
I_{px}	7,80	7,41	8,41	8,31
Bước sóng λ của các vạch phổ	208,209	211,068	242,795	269,595
I_{px}	8,52	8,26	96,01	92,26

Với kết quả trên, đã chọn vạch phổ sóng 242,795nm vì nó có độ nhạy cao nhất. Mặt khác ở bước sóng này các nguyên tố nhiễu ít hơn (xem thêm mục 3.3)

- Khảo sát tốc độ cung cấp khí

Với thiết bị JY-38S đã sử dụng 3 dòng khí để cung cấp cho quá trình nguyên tử hoá gồm: khí mang, khí plasma và khí làm lạnh. Tất cả đều dùng khí argon.

Đã khảo sát và qui về 8 điều kiện, trong mỗi điều kiện đã xác lập cụ thể tốc độ của từng dòng khí. Sau đó chuẩn bị dung dịch đo có hàm lượng vàng xác định và tiến hành đo cường độ phát xạ I_{px} *ứng với từng điều kiện (bảng 2).*

Bảng 2: Sự phụ thuộc của I_{px} vào điều kiện đặt tốc độ khí argon

Điều kiện số	1	2	3	4	5	6	7	8
Tốc độ tổng l/phút	12,4	12,5	12,5	12,6	14,4	14,5	14,5	14,6
I_{px} đo được	5,24	7,98	8,64	9,45	5,18	7,24	8,67	8,73

Căn cứ vào kết quả trên đã chọn điều kiện số 4 là tối ưu vì có cường độ phát xạ lớn nhất và tổng lượng khí argon tiêu tốn vào loại trung bình. Với điều kiện này, tốc độ của mỗi dòng khí đã được xác lập khi đo là:

Khí mang : 0,25lít/phút
Khí plasma : 0,35 lít/phút
Khí làm lạnh : 12 lít/phút

- Các điều kiện khác: Ngoài các điều kiện về vạch phổ, tốc độ các loại khí, đã khảo sát và lựa chọn 1 số điều kiện cần thiết sau:

Áp lực thể sol khí : 3bar
Tốc độ hút mẫu : 1 lít/phút
Chiều rộng khe sáng 1 : 30μm
Chiều rộng khe sáng 2 : 50μm

3.2. Khảo sát thành phần nền của dung dịch đo phổ

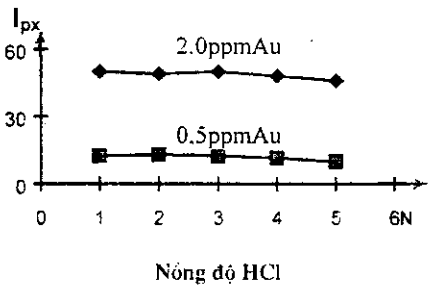
- Với nền HCl

Chuẩn bị các dung dịch đo chứa hàm lượng Au là 0.5ppm và 2ppm thay đổi nồng độ axit HCl từ 1N → 5N, đo I_{px} trên máy với các điều kiện đã xác lập ở 3.1.

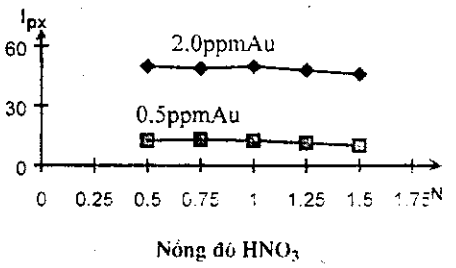
Căn cứ vào kết quả thu được từ hình 1 nhận thấy: khi nồng độ axit HCl tăng từ 1-2N cường độ phát xạ I_{px} không thay đổi, khi tăng đến 3N thì I_{px} bắt đầu giảm nhưng không đáng kể, trên 3N thì I_{px} bắt đầu giảm. Từ đây có thể chọn nồng độ axit HCl của dung dịch đo trong khoảng 1-3N, tốt nhất là 2±0.5N.

- Với nền HCl có chứa HNO_3

Cũng chuẩn bị các dung dịch đo chứa hàm lượng vàng Au là 0.5ppm và 2ppm và cố định nồng độ HCl, còn nồng độ HNO_3 cho thay đổi từ 0.5N - 1.5N, đo I_{px}. Kết quả thu được ở hình 2 cho thấy: khi tăng nồng độ HNO_3 từ 0.5-1N thì I_{px} không thay đổi, từ 1,25N trở lên I_{px} bắt đầu giảm dần.



Hình 1: Sự phụ thuộc của I_{px} vào nồng độ HCl



Hình 2: Sự phụ thuộc của I_{px} vào nồng độ HNO_3

Như vậy nếu có mặt axit HNO_3 thì nồng độ của nó tốt nhất là từ 1N trở xuống.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của các nguyên tố cản

Thiết bị ICP của hãng JOBIN - YVON (Pháp) có độ phân giải cao, có khả năng tách biệt riêng biệt 2 nguyên tố có vạch phổ gần nhau đến 0.01nm.

Tuy nhiên với mẫu quặng địa chất hàm lượng vàng thường nhỏ, trong khi đó nhiều nguyên tố có vạch phổ ở gần kề với vạch phổ vàng, lại có có hàm lượng lớn nên mặc dù chỉ là các vạch phổ phụ, chúng vẫn có ảnh hưởng đến việc làm tăng hay giảm hàm lượng vàng. Để khẳng định 1 cách đầy đủ, chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của tất cả các nguyên tố có vạch phổ cạnh vạch phổ của vàng đến 0.02nm. Đó là các nguyên tố Mn vạch phổ 242.79; Pt vạch phổ 242.80; Sn vạch phổ 242.81; W vạch phổ 242.78; Mo vạch phổ 242.81; V vạch phổ 242.77; Al vạch phổ 242.77.

Ngoài ra còn 2 nguyên tố tuy cách xa vạch phổ Au đến 0.03nm nhưng vì hàm lượng của chúng trong quặng thường gấp hàng trăm ngàn lần so với Au như : Fe có vạch phổ 242.81 và Ti có vạch phổ 242.82 nên cũng cần được xem xét.

Cách khảo sát như sau: chuẩn bị từng dung dịch đo có thành phần nền phù hợp không chứa Au, chỉ chứa nguyên tố cản với nồng độ thay đổi từ nhỏ đến lớn. Đo

I_{px} ở bước sóng của vàng xem có xuất hiện các píc của Au không. Sau đó cũng chuẩn bị các dung dịch đo tương tự nhưng có mặt của Au, đo I_{px} xem hàm lượng Au tăng hay giảm?. Kết quả thu được cho thấy:

- Nồng độ ghi ở dưới đây tương ứng với từng nguyên tố trong dung dịch đo đã khảo sát không ảnh hưởng đến hàm lượng Au là: 1000ppm Ti, 300ppm Fe, 100ppm V, 100ppm Co, 100ppm Mo, 75ppm W, 10ppm Pt, 5ppm Mn.

- Khi tiếp tục tăng nồng độ vượt quá giới hạn trên thì 1 số nguyên tố làm tăng cường độ vạch phổ Au như Fe, Mn, W, V, Mo hoặc làm giảm cường độ vạch phổ cuả Au như: Ti, Sn, W.

Trong số các nguyên tố nêu trên đáng chú ý là ảnh hưởng của Mn. Nó có 1 vạch phổ trùng với vạch phổ của Au, tuy chỉ là vạch phổ phụ không nhậy, nhưng trong dung dịch đo có trên 5ppm Mn là đã làm tăng kết quả kết quả của Au, vì thế cần phải tách nó một cách triệt để trước khi đo phổ Au.

3.4. Tách vàng khỏi các nguyên tố ngăn cản

Từ các kết quả đã khảo sát thấy rằng: chỉ 1 số đối tượng mẫu có khoảng hàm lượng các nguyên tố cản dưới nồng độ như đã nêu ở phần 3.3 mới có thể xác định trực tiếp bằng phương pháp ICP không qua giai đoạn tách loại.

Còn đối với các loại mẫu quặng vàng luôn luôn chứa 1 lượng lớn các nguyên tố Fe, Al, Mn, Ti... thì cần thiết phải tách Au khỏi chúng.

Sau khi xem xét nhiều yếu tố chúng tôi đã lựa chọn kỹ thuật cộng kết với telua kim loại [3,4,5]. Nguyên tắc cơ bản của kỹ thuật này là: Các nguyên tố kim loại quí chứa trong dung dịch dưới dạng phức clorua được cộng kết hoàn toàn vào kết tủa Te trong môi trường HCl có mặt $SnCl_2$ và $CuSO_4$. Hoà tan kết tủa trong cường thuỷ rồi chế hoá thành dung dịch để trắc quang hoặc đo hấp thụ nguyên tử [7,8].

Chúng tôi cũng sử dụng kỹ thuật cộng kết telua nhưng phải chế hoá xem dung dịch có phù hợp để xác định vàng bằng quang phổ phát xạ ICP hay không? . Với hàng chục mẫu giả và mẫu quặng đã tiến hành các thí nghiệm:

- Xác định nồng độ các nguyên tố có khả năng làm sai lệch hàm lượng vàng. Kết quả cho thấy: Fe dao động từ 3-18ppm; Al từ 1-85ppm; Mn< 1ppm; Ti < 1ppm; W < 1 ppm; Co <1 ppm; V < 1 ppm; Mo < 1 ppm. So với giới hạn nồng độ trong dung dịch đo đã xét ở phần 3.3 thì các nguyên tố này không có anh hưởng.

Một số hoá chất dùng cho quá trình cộng kết như H_2TeO_3, $SnCl_2$, $CuSO_4$ cũng được xác định hàm lượng của chúng trước và sau khi kết tủa. Kết quả cho thấy nồng độ của chúng có mặt trong dung dịch để đo phổ ICP là: 500 ppm Te, 10-66 ppm Sn và 30- 197 ppm Cu. Với nồng độ này tuy chưa ảnh hưởng đến vạch phổ của vàng nhưng cũng cần làm giảm thiểu ảnh hưởng của chúng bằng cách rữa kỹ kết tủa Te - Au và khi xây dựng đường chuẩn cũng phải qua giai đoạn cộng kết telua tương tự.

- Sau khi hoà tan kết tủa Te - Au bằng cường thuỷ không cần phải cô cạn đuổi HNO_3 mà cứ để ở môi trường cường thuỷ. Dùng axit HCl điều chỉnh để dung dịch đo chứa HCl với nồng độ từ 1,5 - 2 N và HNO_3 từ 0.5-1N. Với cách làm trên đây đã tạo được dung dịch đo thoả mãn được các yêu cầu phân tích trên máy quang phổ Plasma JY- 38S.

3.5. Định hướng quy trình phân tích

Từ các kết quả đã nghiên cứu ở trên kết hợp với các công trình trước đây [1,2] đã dự kiến quy trình xác định vàng trong mẫu địa chất bằng phổ phát xạ nguồn Plasma cao tần cảm ứng ICP, tóm tắt như sau:

Mẫu quặng chứa vàng với khối lượng mẫu cân từ 25-30g đem nung ở 400^0C rồi 600^0C.

Sau khi để nguội hoà tan trước tiên bằng HCl + HF trong cốc teflon và sau đó bằng cường thuỷ đến tan hoàn toàn. Định mức trong bình 250ml bằng HCl 2N, hút bằng pipép 50ml dung dịch để cô đuổi hết HNO_3 bằng HCl đến khô. Hoà tan tiếp bằng HCl và tăng thể tích đến 100ml sao cho nồng độ HCl là 2N.

Sau khi cho dung dịch Te 1mg/ml, dung dịch $CuSO_4$ 4%, dùng $SnCl_2$ 20% để khử $Au^{3+} \rightarrow Au$ và $TeO_4^{2-} \rightarrow Te$.

Lọc kết tủa Telua - Au rửa bằng HCL 2N hoà tan bằng cường thuỷ và chế hoá dung dịch đo có nồng độ axit HCl 1.5 - 2 N và HNO_3 0.5 - 1N.

Đo phổ phát xạ của Au trên máy JY - 38 S theo các điều kiện đã chọn ở trên. Tính hàm lượng vàng theo đồ thị chuẩn.

3.6. Phân tích mẫu quặng

Sau khi xác lập các điệu kiện tối ưu và dự kiến qui trình đã tiến hành phân tích nhiều mẫu quặng chứa vàng. Dưới đây (bảng 3) là 1 số ví dụ cụ thể:

Bảng 3: Kết quả phân tích mẫu quặng chứa vàng

STT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng chuẩn (g/T)	Số lần phân tích (n)	Hàm lượng trung bình $\bar{x}$ (g/T)	Độ lệch tiêu chuẩn S	$\bar{x} = \frac{ts}{\sqrt{n}}$ Với P=0.95
1	26HTNC		5	0.25	0.0148	0.25±0.02
2	28HTNC		5	0.06	0.0130	0.06±0.01
3	63HTNC		5	1.56	0.0583	1.56±0.06
4	44HTNC		4	6.50	0.1529	6.50±0.18
5	MC1	1.21	5	1.22	0.0622	1.22±0.06
6	MC2	4.97	5	4.74	0.1439	4.74±0.14

Nhận xét : Các kết quả phân tích trên đều chấp nhận được

4. KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu khảo sát và rút ra các điều kiện kỹ thuật tối ưu cho quá trình đo phổ của Au trên máy quang phổ phát xạ ICP-JY38S.
- Đã nghiên cứu khảo sát xác lập các điều kiện tối ưu cho khâu chế hoá các dung dịch đo phổ như: nồng độ axít của nền, ảnh hưởng và giới hạn cho phép của các nguyên tố cản, kỹ thuật tách Au bằng cộng kết telua.
- Từ kết quả nghiên cứu khảo sát, lần đầu tiên ở Việt Nam đã đưa ra quy trình xác định hàm lượng vàng trong mẫu địa chất bằng phương pháp phát xạ nguồn plasma cao tần cảm ứng ICP-AES.

Hiện nay các tác giả đang tiếp tục hoàn thiện qui trình và khẳng định giới hạn ứng dụng phương pháp này cho các đối tượng mẫu địa chất Việt Nam.

5. TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Quang Oánh, Dương Minh Đức. Báo cáo kết quả nghiên cứu xây dựng qui chế gia công mẫu quặng chứa vàng và TCN về phương pháp xác định hàm lượng vàng bạc trong quặng. Báo cáo khoa học của Trung tâm Phân tích Thí nghiệm Địa chất trang 68-81(1992).

2. Đỗ Quang Oánh, Dương Minh Đức. Báo cáo kết quả nghiên cứu xây dựng qui trình xác định vàng từ lượng cân lớn và xác định Au, Pt, Pd từ cùng 1 lượng cân. Báo cáo khoa học của Trung tâm Phân tích Thí nghiệm Địa chất trang 20-29(1995).

3. E.B Sandell and Hiroshi. Photometric determination of trace of metal. General Aspects. Fouth edition of Part I (colometric determination of trace of metals). p.704-741(1978).

4. B.J. Fryer, R.Kerich. Determination of precious metals ppm levels in rock by a combined wet chemical and flameless atomic absoprtion method. Atomic absorption Newsletter, Vol 17, N^0 1, p 4-6 (1978).

5. J.I Monugh. Determination of gold in the nanogram range by electrothermal atomization after coprecipitation with tellurium. Atom. Spectrosc, Vol.4,p.4 (1993).

6. A.N Zaidel, V.K.Prokofeev. List of spectral lines. Publisher "Nauk", Moskva, p.316-317, 380-382 (1977).

7. Joln Marinenko, Irving May. Fluometric determination of gold in rocks with Rhodamine B.

Analytical chemistry, vol 40, N^0 7, 1137-1128 (1968).

8. T.WW. Steele. The acid - extraction of the noble metals from low-grade concentrates and ores, and the subseqequent determination of Pt, Rh and gold. National institute for metallurgy, Report N^0 1218, p.1-8 (1971).

ÁP DỤNG KỸ THUẬT TRẮC QUANG ĐẠO HÀM BẬC HAI ĐỂ XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI URAN VÀ THORI TRONG MẪU

APPLICATION OF THE SECOND-ORDER DERIVATIVE SPECTROPHOTOMETRIC TECHNIQUE FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF URANIUM AND THORIUM

Nguyễn Xuân Chiến, Trần Kim Hùng, Huỳnh Văn Trung
Viện Công Nghệ Xạ Hiếm

Summary

2nd-order derivative spectrophotometric method was used to determine microgram amounts of U(VI) and Th with arsenazo III. Complexes of these metals with the reagent are formed in a strongly acidic (HCl 4 M) medium. Satisfied apparatus and the way of obtaining derivative spectra were established. The determination of Th is possible after measuring the derivative value at 663 nm (where the derivative spectrum of the U(VI)-Arsenazo III complex crosses the zero line). From derivative value at 656 nm the U concentration can be calculated. The proposed method allows the determination up to 30 μg of U, 20 μg Th in various relations, without any separation step, with good precision and accuracy.

Phần mở đầu

Một trong những phương pháp xác định uran và thori có độ nhạy và độ lặp lại cao là phương pháp trắc quang với Arsenazo III. Trong phương pháp này do cực đại hấp thụ của hai phức uran và thori với Arsenazo III rất gần nhau nên thường gây ảnh hưởng lẫn nhau khi xác chúng. Vì vậy, để thu được kết quả chính xác khi xác định uran và thori bằng phương pháp trắc quang với Arsenazo III, người ta thường phải tách chúng ra khỏi nhau bằng các kỹ thuật khác nhau [1,2].

Như chúng ta đã biết, một trong những tính năng ưu việt của các máy trắc quang UV-VIS là khả năng ghi phổ đạo hàm [3]. So với phương pháp ghi phổ thông thường, phổ đạo hàm cho phép tăng độ nhạy và độ chọn lọc. Giá trị của đạo hàm phổ hấp thụ phụ thuộc vào mật độ quang và phổ bậc không. Khi bậc của đạo hàm tăng lên, giá trị của đỉnh giảm nhưng làm tăng độ nhọn của đỉnh. Do những đặc điểm vừa nêu, ta có thể xác định đồng thời hai nguyên tố bằng phương pháp phổ đạo hàm trong khi không thể xác định chúng bằng phổ thông thường. Trong công trình này chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu xác định đồng thời uran và thori bằng cách ghi phổ đạo hàm bậc hai và xác định mật độ quang tại điểm cắt zero. Tại vị trí này giá trị đạo hàm của chất cản trở bằng không, nên có thể loại trừ ảnh hưởng lẫn nhau khi xác định chúng mà không cần qua khâu tách chiết.

2. Phần thực nghiệm

a.*Thiết bị máy móc và hoá chất*

- Máy phổ quang kế UV-VIS JASCO V-530 (Nhật), chương trình mềm JASCO V-500/FP-750 for Windows.
- Dung dịch U (VI) 10 µg/ml
- Dung dịch Th 10 µ/ml
- Dung dịch Arsenazo III 0,1 %
- Axít HCl d= 1,19

b.*Thực nghiệm*

Cho một lượng không quá 30 µg Th và 20 µg U(VI) vào bình định mức 25 ml. Thêm vào 9 ml HCl d= 1,19, 1 ml Arsenazo III, dùng nước định mức tới vạch, lắc đều. Để yên dung dịch 15 phút, tiến hành ghi phổ trên máy. Đặt các tham số của máy như sau:

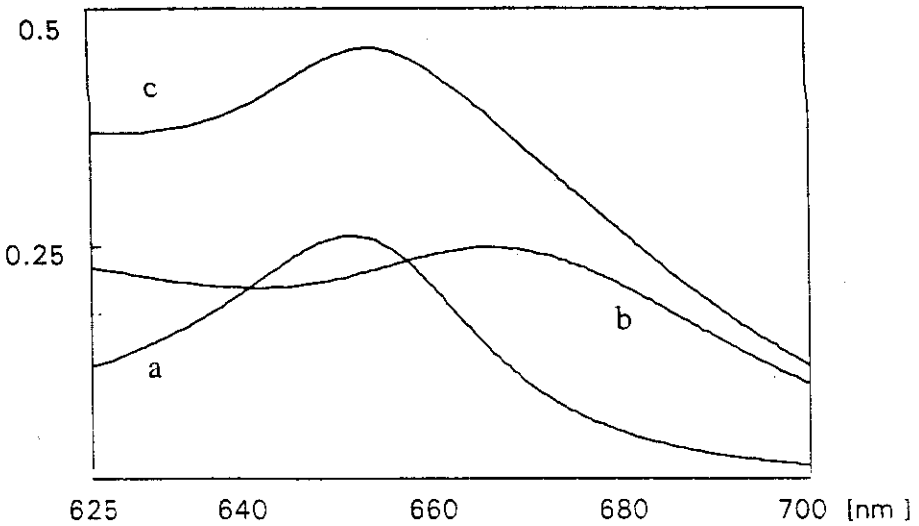
[Measurement Information]	
Model	V-530
Serial No.	B98860
Band width	2.0 nm
Response	Medium
Measurement range	800 - 400 nm
Data pitch	0.5nm
Scanning speed	400nm/min
No. of cycle	1

Sau khi thu được phổ, lưu phổ lên đĩa bằng một tên tệp nào đó, dùng chức năng xử lý phổ của phần mềm để chuyển thành phổ đạo hàm bậc hai. Phổ thông thường và phổ đạo hàm bậc hai của các dung dịch phức của uran và thori cũng như hỗn hợp của chúng được thể hiện trên hình 1 và 2.

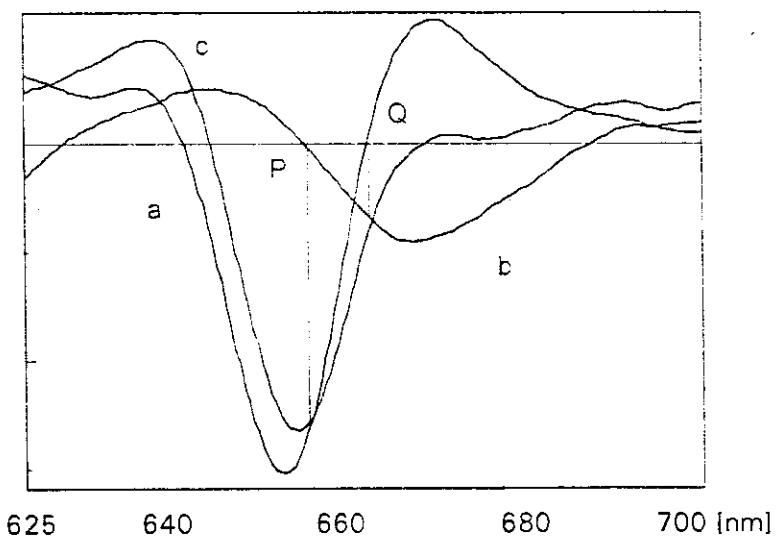
Từ các kết quả thu được trên hình 1 ta thấy phổ của phức uran có cực đại tại 652 nm, của thori tại 670 nm. Hai giá trị này khá gần nhau nên mật độ quang ghi được tại cực đại hấp thụ không phản ánh đúng nồng độ của chúng. Để loại trừ ảnh hưởng lẫn nhau của chúng, ta chọn bước sóng mà tại đó mật độ quang của phức uran với Arsenazo III hoặc của thori có giá trị bằng 0. Nhưng ở đây ta thấy tại các điểm đó, giá trị mật độ quang của phức hỗn hợp cũng bằng 0. Do đó ta không thể xác định được đồng thời uran và thori phương pháp ghi phổ thông thường.

Trên hình 2 ta thấy giá trị mật độ quang của phức uran bằng 0 tại điểm Q tương ứng với λ = 663 nm , còn đối với thori tại P (λ = 656 nm). Tại các điểm có bước sóng này mật độ quang của phức hỗn hợp chính là giá trị hoặc là của thori, hoặc là của uran. Các vị trí bước sóng này gọi là điểm cắt zero. Bằng kỹ thuật đo ở điểm cắt zero, ta có thể dễ dàng xác

định đồng thời uran và thori trong hỗn hợp của chúng mà không cần sử dụng kỹ thuật tách chúng ra khỏi nhau.



Hình 1. Phổ hấp thụ khả kiến của các phức giữa uran, thori với Arsenazo III : a) Arsenazo III -U; b) Arsenazo -Th: c) Arsenazo - U - Th.

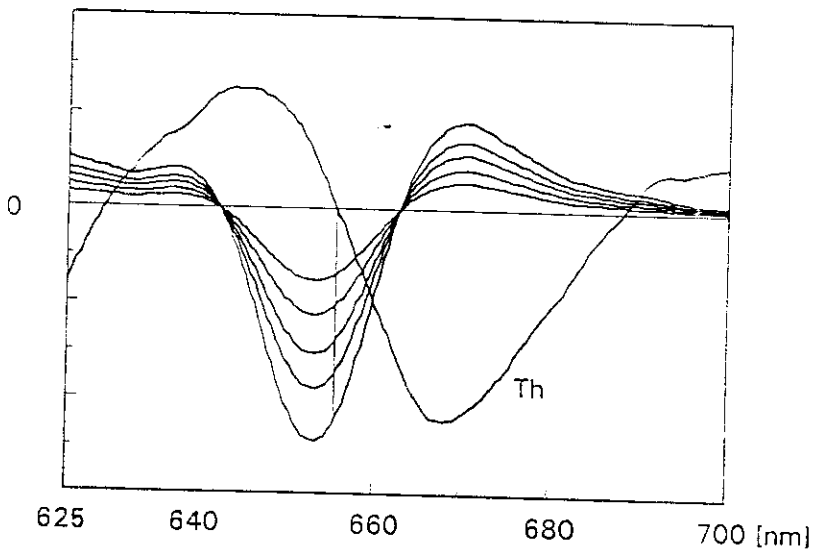


Hình2: Phổ đạo hàm của phức giữa U, Th với Arsenazo III
a) Arsenazo III - U; b) Arsenazo III -Th; c) Arsenazo III - U -Th.

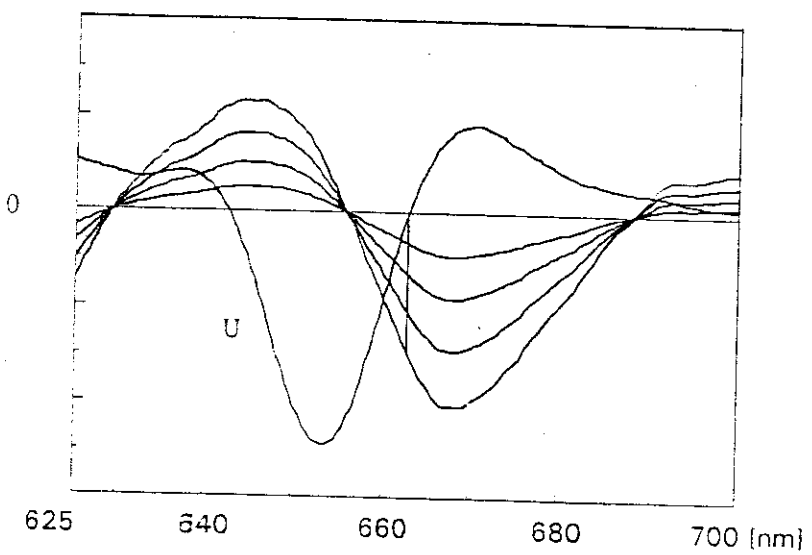
c. Xây dựng đường cong chuẩn.

Lần lượt lấy các lượng uran (10,15,20, 25, 30 µg), thori (5, 10, 15, 20µg), tiến hành các bước như mô tả ở trên, sau đó ghi phổ và xác định

giá trị mật độ quang tại λ = 663 nm đối với Th và λ =556 đối với U. Trong phần mềm V-500/FP-750 for Windows đi kèm theo máy có hỗ trợ phần xác định giá trị mật độ quang tại bước sóng tùy chọn bằng cách đo chiều cao đỉnh theo hai cách. Cách dùng 2 điểm (2-point base) và một điểm (1- point base). Ở đây chúng tôi chọn 2-point base. Các kết quả ghi phổ các dung dịch chuẩn được thể hiện trên hình 3 và 4.



Hình 3. Phổ hấp thụ của dung dịch chuẩn uran



Hình 4. Phổ hấp thụ của dung dịch chuẩn thori

Ta biết rằng mật độ quang được tính như sau [4] :

$$A = l\varepsilon_{\lambda} C \qquad (1)$$

Trong đó:
- A : Mật độ quang
- l : Chiều dày lớp hấp thụ
- ε : Hệ số hấp thụ phân tử
- C : Nồng độ phức mầu

Lấy đạo hàm bậc theo bước sóng ta có:

$$\frac{d^2 A}{d\lambda^2} = lC \frac{d^2 \varepsilon_{\lambda}}{d\lambda^2} \qquad (2)$$

Khi tại bước sóng λ_i nào đó giá trị đạo hàm bậc hai bằng 0 (điểm cắt zero) ta có:

$$\frac{d^2 A}{d\lambda_i^2} = lC \frac{d^2 \varepsilon_{\lambda_i}}{d\lambda_i^2} = 0 \qquad (3)$$

Vì l và C $\neq 0$ nên

$$\frac{d^2 \varepsilon_{\lambda_i}}{d\lambda_i^2} = 0 \qquad (4)$$

Từ (4) ta thấy vị trí điểm cắt zero chỉ phụ thuộc vào đại lượng ε_{λ_i} mà không phụ thuộc vào nồng độ C của phức mầu. Đại lượng ε_{λ_i} của một phức mầu trong cùng một điều kiện nhận giá trị như nhau. Vì vậy về mặt lý thuyết, vị trí điểm cắt zero đối với một phức mầu không thay đổi khi nồng độ của nó biến đổi trong một phạm vi nhất định.

Từ hình 3 và 4 ta thấy các điểm cắt zero rất ổn định. Khi nồng độ của các ion uran hoặc thori thay đổi, các điểm cắt zero không thay đổi. Điều này có nghĩa là khi nồng độ uran hoặc thori trong dung dịch hỗn hợp thay đổi, chúng đều không gây ảnh hưởng lẫn nhau tại điểm cắt zero. Do đó giá trị mật độ quang thu được phản ánh đúng hàm lượng của từng nguyên tố cần xác định.

Như trên đã nêu, do giá trị đạo hàm bậc 2 của mật độ quang tương đối nhỏ, để thu được kết quả chính xác, ta dùng thêm chức năng "*Arithmetic ...*" của phần mềm để xử lý kết quả. Sau khi thu được giá trị đạo hàm ở điểm cắt zero, ta có thể dễ dàng tìm được sự phụ thuộc tuyến tính giữa giá trị đạo hàm và nồng độ của uran và thori trong dung dịch bằng một số chương trình máy tính hiện có. Ở đây chúng tôi xử dụng

phẩm mềm do chúng tôi lập tại Trung Tâm Phân Tích & Môi Trường viện Công Nghệ Xạ Hiếm. Kết quả sự phụ thuộc tuyến tính đó là:

$$D_U = 0,25X + 0,02 \qquad (1)$$
$$D_{Th} = 0,32X + 0,01 \qquad (2)$$

c. *Một số kết quả xác định uran và thori trong hỗn hợp.*

Để có cơ sở khẳng định các kết quả nghiên cứu, chúng tôi tiến hành xác định hàm lượng uran, thori trong hỗn hợp với một số tỷ lệ khác nhau. Mỗi dung dịch được thực hiện phép đo song song với n=5. Các kết quả xác định được thể hiện trong bảng 1.

STT	Hàm lượng U, Th trong hỗn hợp (µg)		Hàm lượng U, Th tìm thấy (µg)		Độ lệch chuẩn σ_n(n=5)
1	U	20	U	20,2	0.5
	Th	20	Th	19,7	0,4
2	U	10	U	10,3	0.3
	Th	20	Th	20.2	0.5
3	U	30	U	29,7	0,6
	Th	5	Th	4,9	0,2
4	U	5	U	4,8	0,2
	Th	20	Th	14,8	0,5
5	U	15	U	14,7	0,4
	Th	10	Th	10,2	0.3

Bảng 1. Các kết quả xác định đồng thời hàm lượng U, Th trong hỗn hợp.

Qua bảng trên ta thấy các kết quả thu được thoả mãn sai số trong phạm vi cho phép.

Kết luận

Phương pháp ghi phổ đạo hàm cho phép làm tăng độ nhạy và độ chọn lọc của phép phân tích. Sử dụng kỹ thuật này chúng ta có thể xác định đồng thời uran và thori mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Đây là kết quả có ý nghĩa thực tiễn lớn. Trước đây, việc xác định uran hoặc

thori trong nhiều đối tượng bằng phương pháp trắc quang với Arsenazo III. người ta phải dùng kỹ thuật tách chúng ra khỏi một loạt các ion cản trở và ra khỏi nhau. Khi sử dụng kỹ thuật này, ta chỉ cần tách tổng uran thori, sau đó tiến hành xác định đồng thời mà vẫn thu được kết quả chính xác và tin cậy.

Các tác giả chân thành cám ơn Trung Tâm Phân Tích và Môi Trường, nghiên cứu viên Đinh Công Bột cùng các đồng nghiệp đã tạo điều kiện và giúp đỡ chúng tôi hoàn thành công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Jackson P. E. , Canevale J. , Fuping H. , Haddad P. R.
Determination of thorium and uranium in mineral sands by ion chromatography
Journal of Chromatography, Vol. 671 pp. 181-191 (1994).

[2].Arora H.C
Spectrometric determination of thorium after solvent extraction with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone
Journal of the Indian Chemical Society, Vol.69, pp. 346-347(1992).

[3]. Narinder Kumar Agnihotri. Vinay Kumar Singh, Har Bhajan Singh.
Simultaneous derivative spectrophotometric determination of thorium and uranium in a micellar medium.
Talanta: (Oxford), Vol. 40, pp. 1951-1858(1993).

[4].М.И. БУЛАТОВ, И.П. КЛИНКИЛ
Практическое руководство по фотометрическим методам анализа.
Ленинград "Химия " Ленинградское отделение. 1986

CHIẾT NITRAT TRONG RAU BẰNG LÒ VI SÓNG VÀ XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CỦA NÓ BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG

PHẠM HUY ĐÔNG, NGÔ HUY DU

Viện Hoá học Công nghiệp

TRẦN TỨ HIẾU

Khoa Hoa, Đại học KHTN, ĐHQGHN

SUMMARY

EXTRACT NITRATE IN VEGETABLE BY MICROWAVE AND DETERMINE IT BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD.

Nitrate in vegetable was extracted in microwave oven at high power level in the time of 7 minute. This is a new, quick and simple method for the extraction of nitrate in vegetation product. Evaporate the extract to drynesss in microwave oven instead of on a steam bath. Determination of nitrate in the extract by spectrophotometric method with phenoldisunfonic acid reagent. Measure the absorbance at 410 nm.

I. MỞ ĐẦU

Hiện nay, vấn đề an toàn vệ sinh lương thực, thực phẩm đang là mối quan tâm lo ngại của rất nhiều người. Nitrat là ion độc có trong rau quả và trong nước ngầm tại các khu vực đất trồng trọt. Hàm lượng của nitrat trong rau quả liên quan chặt chẽ đến liều lượng phân đạm sử dụng trong nông nghiệp [1]. Sự có mặt của nitrat với hàm lượng lớn gây ra hai tác động xấu đến sức khoẻ con người :

+ Sự tạo thành methemoglobinemia làm mất khả năng vận chuyển oxy của hemoglobin (đặc biệt là đối với trẻ em) [4]

+ Sự tạo thành các hợp chất gây ung thư (nitrosamin). [3]

Để xác định hàm lượng của nitrat trong rau quả trước hết phải chiết tách chúng ra khỏi rau và sau đó xác định chúng bằng một trong các phương pháp như sắc ký, cực phổ, cực chọn lọc ion, trắc quang. . Các phương pháp chiết phổ biến thường dùng là nghiền và ngâm chiết. Phương pháp nghiền có nhược điểm là dịch chiết có màu đậm gây khó khăn cho việc phân tích, còn phương pháp ngâm chiết thì mất nhiều thời gian. Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu một phương pháp chiết dùng lò vi sóng và xác định hàm lượng nitrat trong dịch chiết bằng phương pháp trắc quang vì phương pháp trắc quang là một phương pháp đơn giản, nhanh và có độ nhạy khá cao đối với ion nitrat.

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Thuốc thử :

- Dung dịch axit phenoldisunfonic [2]

Dung dịch nitrat tiêu chuẩn pha từ KNO_3

Dung dịch NH_4OH (1:1).

Nước cất 2 lần.

2.2. Thiết bị và dụng cụ

- Cân phân tích Denver. 0,1 mg
- Lò vi sóng Sanyo (Nhật)
- Máy trắc quang JASCO V530 (Nhật)
- Máy đo pH HI 8417 (Hanna instrument).
- Các dụng cụ thuỷ tinh như pipet, cốc định mức, bình định mức. . .

2.3. Tiến hành phân tích

- Chuẩn bị mẫu : Mẫu rau sau khi lấy về được loại bỏ phần không ăn được rồi rửa sạch. Phân loại theo từng phần như lá non, lá già, cuộng. . .. thái nhỏ từng phần rồi để cho ráo nước. Tiến hành làm đồng đều mẫu rồi cân mỗi mẫu 10 g cho vào cốc định mức 250 ml. Them nước cất đến khoảng 200 ml rồi đem đun trong lò vi sóng ở mức năng lượng cao trong thời gian 7 phút. Lấy cốc ra để nguội, lọc dung dịch bỏ bã và định mức dịch lọc đến 200 ml.
- Xác định hàm lượng nitrat : Lọc lấy 5 ml dung dịch cho vào cốc định mức 250 ml, có cạn trong lò vi sóng, sau đó lấy cốc ra để nguội. Thêm vào cốc 1 ml dung dịch axit phenoldisunfonic, lắc mạnh để phản ứng xảy ra nhanh chóng. Để yên cốc 10 phút sau đó them vào cốc một ít nước cất, điều chỉnh pH của dung dịch đến 10 ÷ 11 bằng 9 ml dung dịch NH_4OH (1:1). Chuyển dung dịch vào bình định mức 50 ml và định mức đến vạch bằng nước cất, lắc kỹ. Tiến hành đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng 410 nm và tính toán hàm lượng nitrat qua vào đường chuẩn.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của vi sóng đối với nitrat.

Khảo sát ảnh hưởng của vi sóng đối với dung dịch nitrat tiêu chuẩn bằng cách so sánh hàm lượng của nitrat trong dung dịch nitrat tiêu chuẩn đun vi sóng và không đun vi sóng. Kết quả trên bảng 1 cho thấy hàm lượng nitrat trong dung dịch chuẩn không thay đổi khi đun vi sóng. Như vậy năng lượng vi sóng không làm mất nitrat trong dung dịch.

Bảng 1. Mật độ quang của dung dịch nitrat tiêu chuẩn đun (A1)và không đun vi sóng (A2).

	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4
A1	0.1018	0.1021	0.1016	0.1024
A2	0.1022	0.1026	0.1018	0.1021

3.2. Ảnh hưởng của mức năng lượng vi sóng

Khảo sát khả năng chiết nitrat trong rau cải bắp bằng lò vi sóng với ba mức năng lượng khác nhau cao, trung bình và thấp. Sau đó xác định hàm lượng nitrat trong các dung dịch chiết ở các mức năng lượng trên. Kết quả trình bày ở bảng 2 cho thấy mức năng lượng càng cao thì càng chiết nhanh nitrat ra khỏi mẫu.

Bảng 2. Ảnh hưởng của mức năng lượng vi sóng đến khả năng chiết NO_3^-.

	5 phút	10 phút	15 phút
A đo được ở mức Năng lượng cao	0,7654	0.8025	0,8018
A đo được ở mức Năng lượng trung bình	0,6411	0.7480	0.8017
A đo được ở mức Năng lượng thấp	0,4654	0,6120	0,7245

(A : là mật độ quang của nitrat trong dịch chiết với thuốc thử axit phenoldisunfonic).

3.3. Ảnh hưởng của thời gian đun vi sóng

Tiến hành đun vi sóng mẫu rau cải bắp với thời gian tăng dần để khảo sát ảnh hưởng của thời gian đun vi sóng đến hiệu suất chiết nitrat. Kết quả cho thấy ở mức năng lượng cao thì chỉ cần 7 phút là có thể chiết hết nitrat ra khỏi mẫu rau còn ở mức năng lượng trung bình thì phải mất 12 phút mới có thể chiết hết nitrat ra khỏi mẫu.

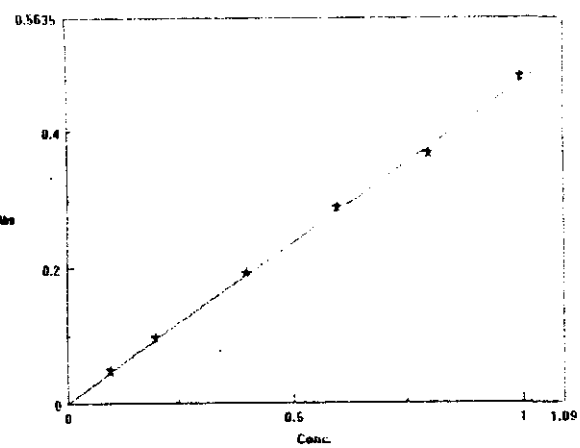
Bảng 3. Ảnh hưởng của thời gian đun vi sóng

Thời gian (phút)	Mật độ quang của dd	
	Mức NL cao	Mức NL trung bình
5	0,7642	0,6411
7	0,8044	0,6832
9	0,8039	0,7427
12	0,7983	0,8052
15	0,8007	0,8041

Để kiểm tra xem nitrat đã được chiết hết ra khỏi mẫu hay chưa chúng tôi tiến hành hoà bã của mẫu sau khi phân huỷ vi sóng 7 phút ở mức năng lượng cao vào nước cất, đun lại trong lò vi sóng và xác định lại hàm lượng nitrat trong mẫu đó bằng phương pháp trắc quang. Kết quả cho thấy không còn phát hiện thấy nitrat trong dung dịch. Điều đó chứng tỏ nitrat đã được chiết hết vào dung dịch sau thời gian đun vi sóng 7 phút ở mức năng lượng cao.

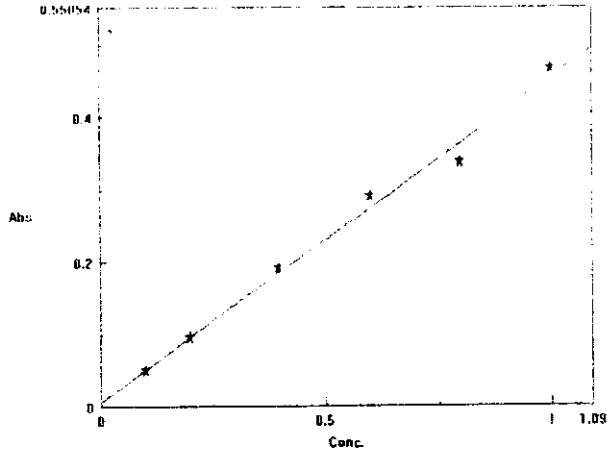
3.4. Khảo sát khả năng cô cạn mẫu bằng lò vi sóng

Để xác định nitrat trong dịch chiết bằng phương pháp trắc quang thì phải cô cạn mẫu. Phương pháp thông thường là cô cạn cách thuỷ, chúng tôi đã dùng lò vi sóng với mức năng lượng trung bình thấp để cô cạn mẫu. Kết quả cho thấy dùng lò vi sóng để cô cạn mẫu cho kết quả tương đương với cô cạn cách thuỷ, hơn nữa thời gian cô cạn nhanh hơn lại tránh bị nhiễm bẩn mẫu trong quá trình cô.



Hình 1: Đường chuẩn xác định NO_3^- bằng phương pháp cô cạn cách thuỷ.

(PT đường chuẩn A=0,4695C + 0,0018)



Hình 2: Đường chuẩn xác định NO_3^- bằng phương pháp cô cạn vi sóng.

(PT đường chuẩn A=0,4485C + 0,0070)

3.5. So sánh kết quả xác định nitrat trong một số mẫu rau theo phương pháp trắc quang và sắc ký.

Bảng 4. Kết quả xác định nitrat theo phương pháp trắc quang và phương pháp sắc ký

Loại rau	Hàm lượng nitrat mg/kg		Chênh lệch giữa 2 pp. %
	PPTQ	PPSK	
Bắp cải	1415	1500	6,0
Cải xanh	960	1040	8,3
Cải ngọt	780	850	8,9
Đậu đũa	106	90	- 17,8
Xà lách	756	690	- 9,6

Chúng tôi đã tiến hành xác định hàm lượng thực của nitrat trong bắp cải và tính toán số liệu theo thống kê trình bày trên bảng 5:

Bảng 5. Hàm lượng thực NO_3^- trong bắp cải.

Số lần thí nghiệm	Hàm lượng nitrat (mg/kg)
1	1925
2	1869
3	1967
4	1835

5	1906
Khoảng hàm lượng thực	1900 ± 63

Kết quả xác định hàm lượng nitrat trong một số rau trên thị trường Hà nội trình bày ở bảng 6.

Bảng 6 . Hàm lượng nitrat trong một số loại rau

Ngày	Loại rau	Nơi lấy mẫu	Hàm lượng NO_3^- mg/kg
18/3	Bắp cải (lá)	Chợ Cầu mới	485,2
	Bắp cải (thân)	"	1207,0
	Su hào	"	956,0
20/4	Rau ngót	Chợ Tôn đản	286.3
	Bắp cải (thân)	Chợ Cầu mới	862.5
	Bắp cải (lá)	"	1113.6
21/4	Bắp cải	"	1816.6
	Rau muống	Chợ Tôn đản	116.4
25/4	Bắp cải	Chợ Tôn đản	1399,2
27/4	Bắp cải	Chợ Tôn đản	1567,5
4/5	Bắp cải	Chợ Đặng Thái Thân	968.6
	Cà chua	Chợ Đặng Thái Thân	93,2
8/5	Bắp cải	Chợ Đặng Thái Thân	785.6
10/5	Bắp cải	Chợ Cầu mới	1020.3

IV. KẾT LUẬN

Sử dụng lò vi sóng để chiết nitrat trong rau là một phương pháp nhanh, đơn giản và thuận tiện, nó làm giảm được ảnh hưởng cản trở của màu dịch chiết. Lò vi sóng còn được dùng để cô cạn mẫu xác định nitrat thay cho phương pháp cô cạn cách thủy. Phương pháp cô cạn bằng lò vi sóng nhanh, thuận tiện lại tránh bị nhiễm bẩn mẫu trong quá trình cô cạn. Phương pháp đã được áp dụng xác định nitrat trong một số loại rau ở Hà nội, kết quả đã được so sánh với phương pháp sắc ký cho kết quả khả quan.

V. TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Lê Văn Tán. Khảo sát một số yếu tố tác động đến lượng nitrat trong một số rau. Tuyển tập Báo cáo hội nghị Hoá học toàn quốc lần thứ 3, tập 2 trang 458. 10/1998.

[2]. Chemical Analysis of ecological materials. Blackwell scientific publication. 127 – 130. 1989.

[3]. Food additives and contaminants (UK) Vol 4(2) 133-140. 1987.

[4]. Water resoures Vol 30 No 9. 2171-2177. 1996.

TIỂU BAN

PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

THE RESULTS OF ANALYSIS OF RAIN WATER COLLECTED AT LAOCAI AND PRIMEVAL ASSESSMENT

NGUYEN QUOC TUAN, MAI THI HA, NGUYEN NGOC CHAM
LABORATORY FOR ENVIRONMENT, QUATEST 1
12, Hoang Quoc Viet Street, Hanoi

Since 1996 the Lao Cai monitoring acid rain station has been operated for the acid rain monitoring program of National Environmental Agency (NEA). Ion chromatography method that has been validated for analyzing chemical compounds of rain water samples collected at Laocai Station by the Laboratory for Environment of Quality Assurance and Testing Center 1 (QUATEST 1). Statistic program has been used to assess the contamination and the source of pollution. The paper present the analytical results and statistic assessment of 234 rain water samples collected in 1998 and 1999 and the information of the source of contamination of rain water. Average pH value is 6.06. The main source of contamination of rain water in Lao Cai area is a traffic emission.

MỘT SỐ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH NƯỚC MƯA TẠI LÀO CAI TRONG THỜI GIAN QUA VÀ NHỮNG ĐÁNH GIÁ BAN ĐẦU

NGUYỄN QUỐC TUẤN, MAI THỊ HÀ, NGUYỄN NGỌC CHÂM.
Phòng Môi trường, Trung tâm KT TC-ĐL-CL1.
12 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội

Từ năm 1996 Trạm quan trắc mưa axit Lào Cai đã đi vào hoạt động phục vụ cho chương trình quan trắc và phân tích mưa axit của Cục Môi trường (NEA). Thành phần hoá học nước mưa thu thập tại Lào Cai do phòng Môi trường của Trung tâm kỹ thuật TC-ĐL-CL 1 (QUATEST 1) phân tích bằng phương pháp sắc ký ion. Phương pháp thống kê đã được sử dụng để đánh giá sự nhiễm bẩn và nguồn gốc gây ô nhiễm nước mưa. Bài báo trình bày kết quả phân tích và đánh giá thống kê từ 234 mẫu nước mưa trong hai năm 1998 và 1999 và đưa ra những thông tin về nguồn gốc gây nhiễm bẩn nước mưa. Giá trị pH trung bình là 6.06. Nguồn gốc gây nhiễm bẩn nước mưa khu vực Lào Cai là do phát thải của các phương tiện giao thông.

I. MỞ ĐẦU

Lắng đọng axit là vấn đề ô nhiễm không khí không chỉ mang tính chất quốc gia mà còn mang tính chất toàn cầu do sự lưu chuyển các khối không khí trong không gian. Thuật ngữ "mưa axit" bao hàm sự lắng đọng axit ở các dạng nước mưa, tuyết, sương mù [1]. Với nước ta, một đất nước nhiệt đới mưa nhiều thì nước mưa trở thành đối tượng chính trong việc đánh giá mưa axit.

Để đánh giá mưa axit, đo pH là biện pháp đơn giản và rẻ tiền vẫn được áp dụng từ trước tới nay. Tuy nhiên việc đo pH chỉ biết được hiện trạng nước mưa mà không nhận được các thông tin về nguồn gốc, sự tích luỹ vận chuyển các thành phần gây mưa axit.

Theo [2,3] kết quả đo pH khó đánh giá chính xác hiện tượng mưa axit vì giá trị pH biến động theo lượng nước mưa của từng trận. TORU OZEKI [2] đã theo dõi 361 trận nước mưa vùng Yashiro và Amagasaki (Nhật bản) cho thấy giá trị pH biến động mạnh theo lượng mưa, các trận mưa nhỏ thường có pH dao động mạnh, các trận mưa lớn có pH ít thay đổi hơn ngay tại một khu vực. Mặt khác nước mưa là loại nước có độ dẫn thấp nên khi đo pH cần phải có những chú ý đặc biệt [4], nhưng điều này lại thường bị bỏ qua do phải thực hiện tại hiện trường.

Ngoài ra sự có mặt của các ion đệm như amoni cũng làm cho pH của nước mưa tăng lên.

Để đánh giá chính xác tình hình mưa axit và nguồn gốc gây mưa axit cần thiết phải phân tích toàn bộ thành phần anion và cation. Sau đó sử dụng các phương pháp phân tích thống kê và mô hình toán học để tìm mối quan hệ giữa các ion và nhất là các ion gốc axit như sufat, nitrat với giá trị pH

Nồng độ các anion (Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{--}) và cation (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{++}, Ca^{++}) trong nước mưa thường rất thấp nên nếu phân tích bằng các phương pháp truyền thống như đo quang; quang kế ngọn lửa hoặc hấp thụ nguyên tử thường không đủ nhạy để phát hiện chúng. Để phân tích được cần phải làm giàu chúng, do đó đòi hỏi phải có lượng mẫu lớn. Vấn đề này nhiều khi không thực hiện được do các trận mưa nhỏ. Sắc ký lỏng hiệu suất cao sử dụng detector độ dẫn tỏ ra ưu việt do có độ nhạy cao, phân tích trực tiếp không qua phản ứng chuyển hoá hoặc làm giàu và chỉ cần lượng mẫu rất nhỏ đã được tiêu chuẩn hoá trong quan trắc mưa axit.

Phòng thí nghiệm Môi trường thuộc Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn- Đo lường-Chất lượng 1 (QUATEST 1) đã đưa vào sử dụng máy sắc ký ion LC-10A của hãng Shimadzu để phân tích thành phần ô nhiễm trong các mẫu nước mưa thu thập tại Trạm

quan trắc mưa axit Lào Cai trong thời gian qua, nằm trong chương trình quan trắc mưa axit của Cục Môi trường. Sau đó số liệu phân tích đã được xử lí bằng các phương pháp thống kê cao cấp nhằm tìm nguồn phát ô nhiễm nước mưa tại khu vực này.

II. PHẦN THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH GIÁ

II.1. Chọn chế độ phân tích

Các tiêu chuẩn ISO 10304:1992 [5], EPA 300.0 [6], ISO 14 911[7] đã trình bày các phương pháp phân tích anion và cation bằng sắc kí ion, trong đó đưa ra các nguyên tắc chính và phương án lựa chọn pha động. Pha động để phân tích anion chủ yếu dựa trên nền axit yếu như axit phtaleic, axit benzoic, hệ $NaHCO_3/Na_2CO_3$ ... Pha động để phân tích cation thường sử dụng dung dịch axit loãng . Nhưng do thành phần chất nhồi của các hãng rất khác nhau nên thành phần pha động khuyến cáo cũng rất khác nhau.. Việc sử dụng pha động $NaHCO_3/Na_2CO_3$ tỏ ra ưu việt do tính chọn lọc các anion vô cơ nhưng tỏ ra hạn chế với detector có khoảng làm việc dưới 5 000 uS do độ dẫn đường nền (background) cao. Pha động axit hữu cơ yếu thường gây ra dãn pic. Vì vậy cần phải bổ sung các chất đệm như các amin bậc 2 trong pha động để ổn định pH.

Mặt khác trong phân tích sắc kí ion do pha động kém chọn lọc với các chất hữu cơ nên sau một thời gian phân tích chất nhồi trong cột sắc ký sẽ hấp phụ các chất hữu cơ nên bị giảm hoạt tính, năng suất cột tách giảm.

Việc lựa chọn pha động phù hợp với cột tách và khả năng của detector trong sắc ký đòi hỏi phải có các khảo sát trong phòng thí nghiệm tuân theo thu tục chấp nhận phương pháp (method validation) trong chương trình bảo đảm chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC) [8], bao gồm lựa chọn các chế độ phân tích, xác định giới hạn phát hiện của thiết bị, giới hạn phát hiện của phương pháp, đánh giá độ chính xác, sai số. Trong công trình trước đây chúng tôi đã trình bày các kết qua nghiên cứu khảo sát phân tích sắc ký các anion và cation trên thiết bị Shimadzu LC-10A với các cột tách Shinpack IC- A3, 4.6 x 150 mm và Shinpack IC- A3, 4.6 x 150 mm [9].

II.2. Đánh giá hiện trạng mưa axit

Hiện nay có nhiều mô hình để phân tích đánh giá tính chất và nguồn gốc mưa axit. Chúng tôi dựa theo nguyên tắc cơ bản của mô hình phân tích nhân tố "Factor Analysis" của Toru Ozeiki [2] và nhận thấy chương trình xử lý thống kê SPSS 7.5 (Statistic Program for Social Science) thoả mãn các yêu cầu của mô hình nên đã dùng nó để thử tìm nguồn gốc các thành phần gây ô nhiễm trong nước mưa.

Kết quả phân tích nước mưa của tất cả các trận mưa thu thập được tại Trạm quan trắc mưa axit Lào Cai , trước tiên được xử lý bằng chương trình exel để xác định các giá trị trung bình, giá trị lớn nhất, nhỏ nhất của pH và các ion (bảng 1) và tìm mối tương quan

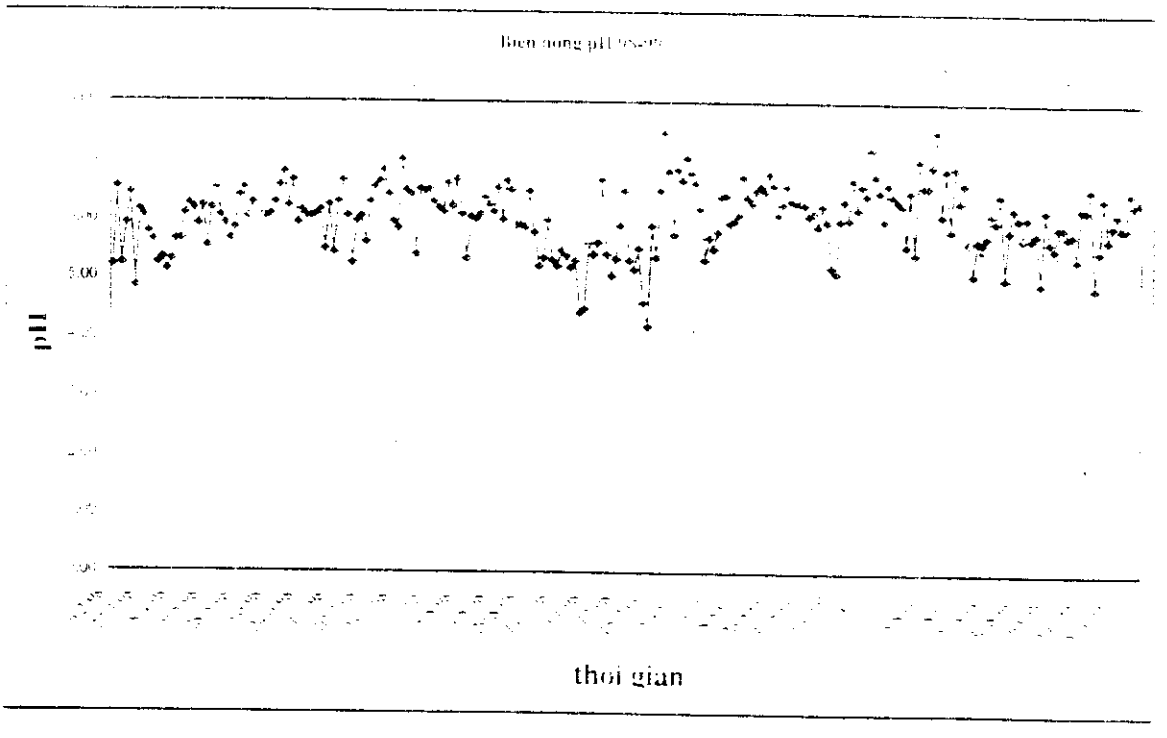
giữa các cation và anion gây mưa axit như Cl^-, NO_3^- và SO_4^{2-} với các cation được gọi là các cation đệm (buffer cation) cũng như tương quan giữa các anion và cation với nhau (bảng 2).

Bảng 1 là giá trị trung bình của pH và các ion của năm 1998 và 1999

Bảng 1

	pH	Cl-	NO2-	NO3-	SO4-	Na+	NH4+	K-	Mg-	Ca-
Mean	6.04	1.155	0.019	1.660	2.083	0.475	1.172	1.226	0.198	1.304
SD	0.55	6.872	0.113	3.348	4.372	0.583	1.946	12.218	0.191	2.085
Minimum	4.18	0.046	0.000	0.000	0.000	0.000	0.035	0.000	0.000	0.000
Maximum	7.52	103.787	1.462	24.342	36.162	3.663	17.673	185.881	1.395	19.325

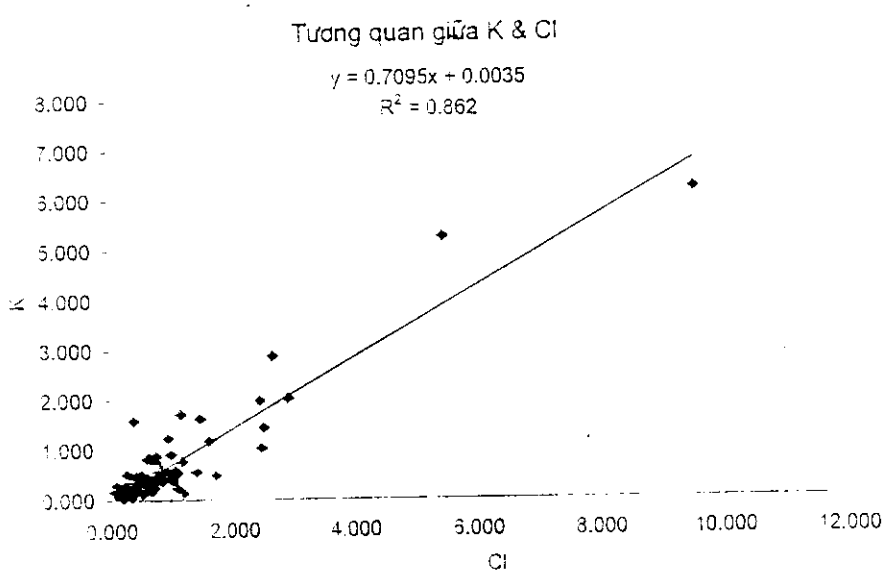
So sánh kết quả năm 1998 và năm 1999 cho ta thấy cho ta thấy giá trị trung bình pH năm 1999 cao hơn năm 1998. So sánh với các kết quả các nơi khác trong cả nước cũng cho xu hướng tương tự. Biến thiên pH nước mưa trong hai năm qua được thể hiện trên hình 1.



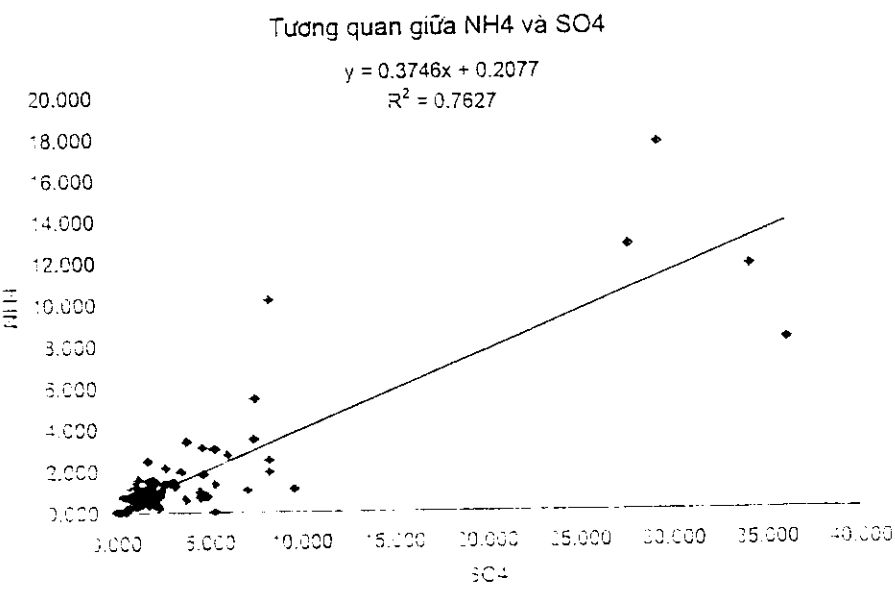
Bảng 2 là hệ số tương quan giữa các thành phần gây ô nhiễm của 234 mẫu nước mưa nói trên. Các hệ số phản ánh mối quan hệ (không gian hai chiều) giữa các ion. Khi hệ số tương quan lớn hơn 0.5 có nghĩa là chúng có cùng nguồn gốc.

Khi xem xét mối tương quan giữa SO_4^{--}, tác nhân được xem là nguyên nhân chính gây mưa axit và các tác nhân đệm như NH_4^+, Mg^{++}, Ca^{++} đều có hệ số tương quan lớn hơn 0.5, đặc biệt là với ion NH_4^+ (0.84). Mặt khác, mối tương quan tốt giữa các ion NH_4^+, SO_4^{2-} và K^+, Cl^- còn được thể hiện qua phương trình hồi quy tuyến tính (hình 2, 3).

Hình 2.



Hình 3.



Tương tự, áp dụng chương trình SPSS trong phep phân tích nhân tố cho thấy các mẫu nước mưa hai năm 1998 và 1999 (234 mẫu) đã phân biệt được 10 thành phần gây ô nhiễm với phần đóng góp khác nhau, thành phần thứ nhất có mức đóng góp lớn nhất (35%) thành phần thứ 10 chỉ có 0.05% (bảng 3). Trên cơ sở 3 thành phần chính gây ô nhiễm đầu tiên, phương pháp xử lý qua thuật quay ma trận các thành phần (Rotated Component Matrix) đã nhận được 3 nguồn gây ô nhiễm (bảng 4). Nguồn 1 bao gồm hầu như toàn bộ các tạp nhiễm phân tích được gồm Mg^{2+}, SO_4^{2-}, NH_4^+, Ca^{2+}, Na^+, NO_3^- có sự đóng góp lớn nhất vào nguồn ô nhiễm này. Mg^{++} đóng góp đến 87% toàn bộ hàm lượng của mình và tương tự là SO_4^{2-} là 84%, NH_4^+ là 80%, Ca^{2+} là 68% và NO_3^- là 61%. Nguồn thứ hai chỉ có K^+ và Cl^- với phần đóng góp tương ứng là 96 %. Nguồn thứ 3 cho thấy giá trị pH có mối tương quan tương đối tốt với NO_2^-.

Dễ dàng nhận thấy nguồn phát thứ nhất gây ra do các qúa trình phong hoá, khai thác đá vôi hoặc sản xuất xi măng. Nguồn phát thứ hai có nhiều liên quan đến quá trình cháy rừng bởi vì ion kali có nguồn gốc từ gỗ, cỏ tranh. Trên hình 3 chúng ta thấy có sự tương quan của K^+ và Cl^- và sự tăng đột biến của hai ion này xảy ra vào tháng 4 năm 1999 là năm có nhiều vụ cháy rừng ở Đông Nam Á và khu vực Tây Bắc nước ta.

Mối tương tương quan giữa pH và ion NO_2^- thể hiện nguyên nhân làm giảm pH nước mưa có liên quan đến ion NO_2^-. Nguồn gốc ô nhiễm NO_2^- chủ yếu là do phát thải từ các phương tiện giao thông.

Bảng 2. Hệ số tương quan thành phần ion trong nước mưa

	pH	Cl-	NO2-	NO3-	SO4-	Na+	NH4+	K+	Mg+	C
pH	1.00									
Cl-	0.12	1.00								
NO2-	0.05	0.03	1.00							
NO3-	-0.05	0.03	0.10	1.00						
SO4-	-0.03	0.08	0.09	0.47	1.00					
Na+	0.18	0.15	0.15	0.34	0.26	1.00				
NH4+	0.08	0.06	0.13	0.45	0.84	0.27	1.00			
K+	0.10	0.99	0.00	0.01	0.03	0.09	0.03	1.00		
Mg+	0.18	0.21	0.33	0.41	0.65	0.56	0.57	0.15	1.00	
Ca+	0.15	0.05	0.13	0.26	0.55	0.28	0.45	0.01	0.57	1

Bảng 3. Sự đóng góp của các thành phần gây ô nhiễm

Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
1	3.505	35.045	35.045	3.505	35.045	35.045
2	1.993	19.932	54.978	1.993	19.932	54.978
3	1.137	11.374	66.352	1.137	11.374	66.352
4	976	9.763	76.115			
5	.838	8.383	84.498			
6	.651	6.506	91.004			
7	.506	5.060	96.063			
8	.265	2.652	98.715			
9	.123	1.232	99.947			
10	5.321E-03	5.321E-02	100.000			

Bảng 4. Các nguồn ô nhiễm chính trong nước mưa

	Component		
	1	2	3
MG	.869		
SO4	.841		
NH4	.803		
CA	.684		
HCO3	.611		
NA	.579		
K		.959	
CL		.951	
PH			.700
NO2			.493

III. KẾT LUẬN

Trên đây chỉ mới là những kết quả bước về phân tích và đánh giá mưa axit nước ta. Để đánh giá xu hướng mưa axit cần phải có đủ tập hợp số liệu thống kê trong nhiều năm.

Ngoài việc đánh giá hiện trạng chúng ta cần phải biết nguồn gốc chất ô nhiễm. Chương trình thống kê cao cấp dùng để đánh giá và tìm nguồn gốc gây ô nhiễm tỏ ra có nhiều tin cậy đã bước đầu hình thành phương pháp luận cho công tác đánh giá mưa axit.

Qua số liệu phân tích nước mưa qua hai năm 1998 và 1999 ở Lào Cai chưa có thể kết luận là đã xuất hiện hiện tượng mưa axit như có tác giả công bố gần đây [10].

Tài liệu tham khảo:

1. 1997 Canadian Acid Rain Assessment, Environment Canada, 1997

2. D.A. HASEN and G.M HIDI, Review of Question Regarding Rain Acidity Data, Atmospheric Environment, 1982,10, 2107-2126

3. TORU OZEKI, KUNICHIKA KOPIDE and TAKASHI KIMOTO, Evaluation of Source of Acidity in Rainwater Using a Constrained Oblique Rotational Factor Analysis, Environ. Sci. Technol., 1995,29, 1638-1645

4. ISO 10523:1994, Water Quality-Determination of pH

5. ISO 1 0304-1:1992(E), Water Quality-Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions using liquid chromatography of ions.

6. EPA Methods 300.0-Determination of Inorganic Anion by Ion Chromatography-Revision 2.1, August 1993.

7. ISO 14 911:2000, Water Quality- Determination of dissolved Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+ Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography-Method for water and waste water.

8. M. E. SWARTZ, I.S. KRULL, Analytical Method Development and Validation Marcel Dekker Inc., New York, 1997.

9. NGUYỄN QUỐC TUẤN, MAI THỊ HÀ, NGUYỄN NGỌC CHÂM, Đặng Đức Nhận, Phân tích thành phần hoá học nước mưa bằng sắc ký ion và phương pháp đánh giá, Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, số 3, 1999.

10. LIU JIAQI, Analysis of the source of acid settlement in Hekou area-China Vietnam boundary and its developing tendency, Hội thảo sông Hồng, 3/1998.

ĐẢM BẢO CHẤT LƯỢNG/KIỂM SOÁT CHẤT LƯỢNG TRONG CÁC HOẠT ĐỘNG PHÂN TÍCH, THỬ NGHIỆM

TS. Nguyễn quốc Tuấn
Phòng Thử nghiệm Môi trường (VILAS 030)
Trung tâm KT Tiêu chuẩn-Đo lường-Chất lượng I

SUMMARY

QUALITY ASSURANCE/QUALITY CONTROL
IN ANALYTICAL AND TESTING ACTIVITIES

The demand for high quality analytical laboratory has grown rapidly. To obtain the good data laboratories must have a quality management system to ensure the data that are controlled and reliable. Quality assurance/ quality control (QA/QC) is quality management system and regulators of data control that should be implemented in the analytical and testing laboratories as well as production. QA/QC are rather new concepts to our country right now but they are very necessary for laboratories to get the quality data. This paper provides the overall views of QA/QC and summary requirements for implementing QA/QC in anlytical and testing activities.

Nếu như đảm bảo chất lượng sản phẩm là yếu tố quyết định sống còn của doanh nghiệp trong nền kinh tế thị trường thì đảm bảo chất lượng số liệu trong các hoạt động phân tích thử nghiệm, điều tra cơ bản là yếu tố cực kỳ quan trọng cho công tác quản lý nhà nước, hoạch định chính sách. Chỉ có những số liệu tin cậy mới có thể đưa ra được các chính sách đúng đắn, phù hợp với thực tiễn. Để đảm bảo chất lượng cần phải có các giải pháp kiểm soát chất lượng. Cụm từ đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng (Quality Assurance/Quality Control (QA/QC)) được ra đời và nhanh chóng đi vào cuộc sống từ cơ sở sản xuất đến phòng thí nghiệm.

Mỗi một đối tượng phân tích đều có những đặc tính phức tạp khác nhau nên số liệu thí nghiệm phân tích rất dễ bị sai số. Sai số trong phân tích sẽ dẫn đến những hậu quả đáng tiếc. Thí dụ: khi phân tích sai nồng độ nước thải của một nhà máy sẽ xảy ra những sự cố như sau: nếu sai số hệ thống âm dẫn đến môi trường bị ô nhiễm, nếu sai số hệ thống dương nhà máy phải đầu tư hệ thống xử lý rất tốn kém. Chính vì vậy các nước tiên tiến rất quan tâm chú trọng tổ chức thực hiện đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng trong các hoạt động phân tích thử nghiệm và ban hành nhiều hướng dẫn (guidelines) các hoạt động này cho từng ngành, từng lĩnh vực khác nhau [1,2,3,4,5,6,7].

Đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng là một loạt các nguyên tắc hành động cần phải được tuân thủ nghiêm túc kể từ khi lấy mẫu đến khi phân tích để có thể đưa ra được những số liệu đáng tin cậy và đã được kiểm soát [2].

Đảm bảo chất lượng (QA) là toàn bộ hệ thống quản lý chất lượng để đảm bảo cho sự thành công của các hoạt động kiểm soát chất lượng (QC).

Kiểm soát chất lượng (QC) là các hoạt động được kế hoạch hoá để đánh giá, xử lý, kiểm soát số liệu phân tích, thử nghiệm nhằm cung cấp những số liệu có chất lượng, tin cậy trước khi ban hành .

Như vậy để thực hiện QA/QC trong các phòng phân tích thí nghiệm thực chất là xây dựng hệ thống quản lý chất lượng và tổ chức thực hiện các biện pháp kiểm soát, xử lý, đánh giá và khắc phục sai sót các số liệu.

Các mô hình quản lý chất lượng theo ISO 9000, ISO/IEC 17 025, EN 45 000 là những mô hình quản lý chất lượng tiên tiến hiện nay cần được các cơ sở xây dựng [9,10,11]

Hệ thống chất lượng và các biện pháp tiến hành quản lý chất lượng được thể hiện trong sổ tay chất lương. Sổ tay chất lượng cùng với các tài liệu văn bản hoá các hoạt động của cơ sở đó (các quy trình, các hướng dẫn, biểu mẫu, hồ sơ, tài liệu tra cứu...) cấu trúc nên hệ thống tài liệu.

Trong bài giới thiệu này chúng tôi muốn tổng quan những yêu cầu cơ bản khi tổ chức thực hiện QA/QC. Các thủ tục tiến hành QA/QC sẽ được chúng tôi trình bày trong những dịp khác. Yêu cầu cơ bản đó là:

1. Hệ thống chất lượng:

Phòng thí nghiệm cần phải xây dựng hệ thống chất lượng, thể hiện cơ cấu, tổ chức trách nhiệm và nguồn lực để thực hiện quản lý chất lượng và vận hành được hệ thống này trong toàn bộ các hoạt động của mình. Hệ thống chất lượng phải luôn luôn hoàn thiện để khắc phục những điểm không phù hợp xuất hiện trong quá trình hoạt động nhằm nâng cao không ngừng hệ thống chất lương. Hệ thống chất lương phản ánh năng lực quản lý của phòng thí nghiệm.

2. Điều kiện cơ sở vật chất:

Cơ sở vật chất phòng thí nghiệm là yếu tố không thể thiếu được cho sự thành công của QA/QC, phản ánh năng lực kỹ thuật của phòng thí nghiệm. Tuỳ theo yêu cầu của nhiệm vụ được giao mà xây dựng cơ sở vật chất cho phù hợp. Đối với phòng thí nghiệm phân tích điều kiện cần có tối thiểu là:

2.1. Tiêu chuẩn/phương pháp:

Các tiêu chuẩn hoặc phương pháp mà phòng thí nghiệm tuân theo phải phù hợp với trang thiết bị phân tích, hoá chất, thuốc thử hiện có và phải có đầy đủ để các nhân viên có thể sử dụng bất cứ lúc nào. Tiêu chuẩn hoặc phương pháp luôn luôn phát triển nên phòng thí nghiệm phải cập nhật được và có kế hoạch nâng cấp trang thiết bị thường xuyên để có thể thực hiện theo những tiêu chuẩn/phương pháp tiên tiến.

Tiến hành thủ tục chấp nhận tiêu chuẩn/phương pháp bao gồm đánh giá sai số, độ lệch, giới hạn phát hiện của phương pháp, giới hạn tin cậy v.v. trong điều kiện phòng thí nghiệm của mình là sự thể hiện mục tiêu , cấp độ chất lượng số liệu của phòng thí nghiệm đã được nêu trong sổ tay chất lượng [8].

2.2. Môi trường phòng thí nghiệm:

Phòng thí nghiệm (có thể bao gồm cố định và di động) phải được bố trí sắp xếp sao cho:

- Các nhân viên có đủ điều kiện để thao tác các công việc được giao mà không gây cản trở cho nhau.
- Không gây ra nhiễm bẩn từ mẫu này sang mẫu khác.
- Môi trường phòng thí nghiệm phải đảm bảo các yêu cầu về bảo quản thiết bị mà tiêu chuẩn/phương pháp phòng thí nghiệm sử dụng yêu cầu. Thí dụ: t^0, độ ẩm, ánh sáng, rung..

2.3. Các phương tiện bảo quản lưu giữ mẫu:

Mẫu được nhân viên của phòng thí nghiệm đi lấy ở hiện trường cũng như do khách hàng mang đến phòng thí nghiệm phải được bảo quản tới tận khi phân tích theo các yêu cầu tương ứng để đảm bảo các tính chất vốn có của nó không thay đổi. Vì vậy phòng thí nghiệm phải có đầy đủ các phương tiện bảo quản mẫu và lưu mẫu trên đường vận chuyển cũng như tại phòng thí nghiệm. Tuỳ theo yêu cầu của việc bảo quản của từng loại mẫu mà cần phải có các phương tiện phù hợp. Thí dụ để bảo quản mẫu nước phải có tủ bảo ôn điều chỉnh được nhiệt độ để luôn bảo đảm 4^0C. Để bảo quản mẫu thực phẩm (tissue) phải có tủ lạnh sâu -20^0C. Vấn đề này thoạt tưởng là đơn giản nhưng không phải lúc nào cũng đáp ứng được.

2.4. Trang thiết bị phân tích:

Phòng thí nghiệm phải có các trang thiết bị phù hợp theo yêu cầu của tiêu chuẩn/phương pháp mà phòng thí nghiệm chấp nhận. Điều này không có nghĩa là nhất thiết phải có ngay- nhất là trong điều kiện hoàn cảnh nước ta những trang thiết bị hiện đại theo những tiêu chuẩn/phương pháp tiên tiến nhất. Nhưng những thiết bị sử dụng cần đáp ứng các yêu cầu của tiêu chuẩn/phương pháp đề ra.

Trang thiết bị phải được ghi chép theo dõi để luôn luôn phản ánh được tình trạng hoạt động của chúng. Trang thiết bị phải thường xuyên được kiểm chuẩn và hiệu chuẩn [9,10].

Phòng thí nghiệm cần có kế hoạch tăng cường cơ sở vật chất để có được những trang thiết bị phù hợp để thực hiện được các tiêu chuẩn mới ban hành, loại bỏ những tiêu chuẩn/phương pháp đã lạc hậu.

2.4.Hoá chất thuốc thử:

Đối với phòng thí nghiệm hoá học mỗi một tiêu chuẩn/phương pháp đều có yêu cầu về cấp độ tinh khiết của hoá chất, thuốc thử sử dụng. Hoá chất thuốc thử không tinh khiết dẫn đến sự sai lệch kết quả, thay đổi giới hạn phát hiện của thiết bị, gây nhiễu... Khi phân tích ở hàm lượng thấp (vết) thì độ tinh khiết của hoá chất thuốc thử, nước cất sử dụng trong phòng thí nghiệm là rất quan trọng.

2.6. Người thầu phụ:

Phòng thí nghiệm không phải lúc nào cũng đầy đủ trang thiết bị và con người để thực hiện được tất cả các thông số trong lĩnh vực của mình cho nên phải có người thầu phụ. Phòng thí nghiệm phải chọn người thầu phụ đáp ứng được các yêu cầu của tiêu chuẩn/phương pháp. Cần phải chọn những phòng thí nghiệm đang thực hiện QA/QC để đảm bảo chất lượng mà tiêu chuẩn/phương pháp yêu cầu, tránh tình trạng chọn những phòng thí nghiệm giá rẻ mà không quan tâm đến các yếu tố đảm bảo chất lượng.

Phòng thí nghiệm phải tiến hành đánh giá khảo sát tại chỗ các yếu tố đảm bảo chất lượng của người thầu phụ trước khi ký hợp đồng [9].

2.7. Mẫu QC:

Tổ chức lấy mẫu và phân tích mẫu QC là biện pháp hữu hiệu của hệ thống chất lượng để kiểm soát chất lượng số liệu phân tích và giải quyết những sai sót trong qúa trình lấy mẫu và phân tích . Muốn vậy, phòng thí nghiệm phải có đầy đủ các loại mẫu như sau: mẫu đối chứng (Certified Reference Materials - CRM), chuẩn kiểm tra (Control standards), chuẩn so sánh (Reference standands), chất đồng hành (Surrogate compounds) với đầy đủ lai lịch và chứng chỉ của chúng. Phương pháp lấy hoặc chuẩn bị và ý nghĩa của từng loại mẫu QC được trình bày trong [1,8].

3. Trình độ năng lực của thí nghiệm viên

Phòng thí nghiệm phải có các cán bộ đầy đủ năng lực để hoàn thành công việc thuộc phạm vi lĩnh vực hoạt động. Cán bộ phải được đào tạo đúng chuyên ngành và thường xuyên được cập nhật kiến thức để đáp ứng được các yêu cầu phát triển của khoa học kỹ thuật, đáp ứng được các tiêu chuẩn mới, tiên tiến. Ngoài ra họ cần được bổ túc thêm những hiểu biết về quản lý chất lượng, quản lý phòng thí nghiệm theo tiêu chuẩn ISO/IEC 17 025.

Năng lực phòng thí nghiệm được đánh giá qua độ tin cậy của khách hàng, qua các hoạt động tham gia thử nghiệm liên phòng, và điểm mấu chốt chính là chất lượng số liệu được duy trì thường xuyên qua các hoạt động kiểm soát số liệu. Thủ tục kiểm soát số liệu và khắc phục sự thất bại của QC được trình bày trong [8,12].

4. Tổ chức, nhân sự cho hoạt động QA/QC

Nhân sự chuyên trách đảm bảo chất lượng là hướng chuyên môn hoá để chương trình QA/QC trong các phòng thí nghiệm hoạt động thành công.

Nhân sự cho QA/QC phải là những người được đào tạo và có kinh nghiệm về quản lý chất lượng, có sự hiểu biết về xử lý thống kê, biết lập kế hoạch QA/QC cũng như có các đức tính nghề nghiệp nói chung. Để nhân viên phụ trách QA/QC hoàn thành được nhiệm vụ họ cần được phân công nhiệm vụ và có trách nhiệm quyền hạn rõ ràng nhưng lại nằm trong biên chế của đơn vị để họ nắm được các hoạt động của đơn vị mới có thể cung cấp được thông tin thất bại của QC, các điểm không phù hợp của QA cho người lãnh đạo nhanh nhất để nhanh chóng khắc phục [1].

Cần hình thành tổ chức QA/QC theo ngành dọc trong đơn vị, trong đó có người quản lý chịu trách nhiệm chung về QA/QC và các nhân viên QA/QC ở các chuyên đề nhằm duy trì các hoạt động thanh tra chất lượng nội bộ và đánh giá bên ngoài, tổ chức các hoạt động giám sát chất lượng và các hoạt động hỗ trợ kỹ thuật đảm bảo chất lượng

5. Kết luận

Tổ chức thực hiện QA/QC là một vấn đề mới mẻ ở nước ta đòi hỏi phải có sự chuyển biến nhận thức từ người lãnh đạo tới từng nhân viên, cần có cơ cấu tổ chức và cơ sở vật chất tương xứng với mục tiêu chất lượng, gắn liền với việc xây dựng hệ thống chất lương với các hoạt động kiểm soát chất lượng. Vì vậy, tổ chức thực hiện được QA/QC và duy trì thường xuyên các hoạt động này là những việc làm khó khăn tốn kém nhưng hết sức cần thiết trong công tác phân tích, thử nghiệm cung cấp số liệu của nước ta hiện nay

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Britsh Columbia Field Sampling Manual, 1996 Edition.
2. Lawrence H.K. et all, Principles of Environmental Analysis, Ana.Chem, 1983, 55, 2210-2218.
3. U.S Environmental Protection Agency and Puget Sound Water Quality Action Team, Recomended Quality Assurance and Quality Control Guidlines for the Collection of Environmental Data in Puget Sound, April 1997.
4. EPA Methods and Guidance for Analysis of Water, Version 1, April, 1997, Chapter one.
5. EPA Test Methods for Evaluating Solid Waste-Physical/Chemical Methods, Version 2, December, 1997, Chapter One.
6. Jame P.Dux,Quality Assurance for the Anlytical Chemistry Laboratory, 2d Edition, Van Nostrand Reihold, 1991.
7. IUPAC, ISO, AOAC, Harmonised Guidlines for Internal Quality Controi in Analitycal Chemistry Laboratory, 1994.

8. Canadian Executive Agency, CPMS-II, Pollution Monitoring and Baseline Studies-Method Validation and Chemical Analysis, 1998
9. TCVN 5958-1995 (ISO/IEC Guide 25-1990): Yêu cầu chung về năng lực phòng hiệu chuẩn và thử nghiệm.
10. EN 45 0001: General Critia for the Operation of Testing Laboratories.
11. TCVN 5200-1993 (ISO 9000-1987): Các tiêu chuẩn về quản lý chất lượng và các yếu tố chất lượng.
12. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19 edition 1995.

KIM LOẠI NẶNG TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC. MỘT SỐ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH KLN TRONG NƯỚC AO, HỒ KHU VỰC HÀ NỘI.

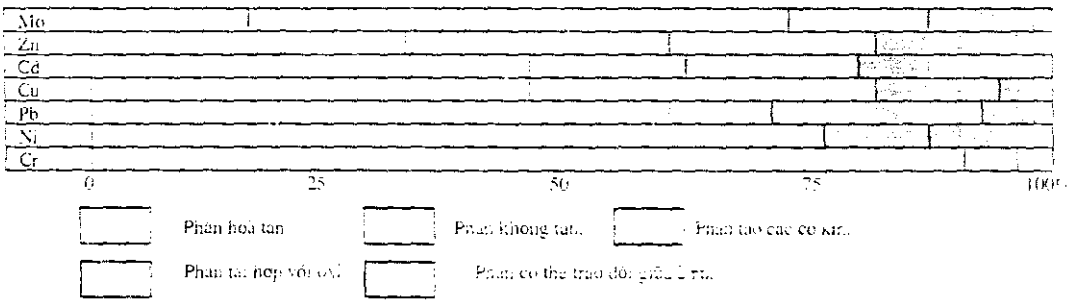
Trần Hồng Côn, khoa Hóa học, Trường ĐH KH TN, Đại học Quốc gia hà nội,
Đồng Kim Loan, khoa Môi trường, Trường ĐH KH TN, ĐH Quốc gia Hà nội,
Chu Thị Thu Hiền, khoa Hóa học, Trường ĐH KH TN, ĐH Quốc gia Hà nội.

Summary: The existence of heavy metals in water was influenced by many natural and artificial effects and by different equilibria of them with their around environment. The heavy metals' process in nature was described and discussed. Some analyzed results of heavy metals in water of Hanoi's area were showed in the article as a example and warning.

1. SỰ TỒN TẠI CỦA CÁC KIM LOẠI NẶNG (KLN) TRONG NƯỚC.

Sự có mặt của các KLN trong nước là do hai nguồn cung cấp chính: (1) là nguồn tự nhiên, tạo nên do sự di chuyển, sự giải thoát sinh hóa tự nhiên và các cân bằng giữa pha lỏng là nước và pha rắn là bùn, đất đá với bản chất của chúng trong các tầng, các đới và các vùng xác định. (2) là nguồn tạo ra do các hoạt động của con người làm thay đổi cân bằng vốn có của tự nhiên.

Trước hết nói về nguồn tự nhiên, do phong hóa và các quá trình sau phong hóa. Các khoáng vật chứa KLN bị hòa tan có thể đi ngay vào nước ngầm, nếu sự phong hóa xảy ra ngay trong các tầng đất ngập nước (aquifers) cùng với sự tăng giảm mực nước theo mùa; và nếu sự phong hóa xảy ra trên bề mặt trái đất thì các phần tử chứa KLN tan ra ấy trước hết đi vào tầng nước mặt. Phần lớn các ion KLN này sẽ bị thuỷ phân hoặc tái kết hợp với ion sunfua, photphat, sunfat hoặc cacbonat... để trở về trạng thái ít tan; hoặc bị hấp phụ lên trên bề mặt các hạt chất rắn và lắng xuống các tầng đáy. Tại đây các quá trình sinh hóa yếm khí xảy ra sẽ làm một phần KLN tan trở lại nước ngầm. Một phần KLN khác ở dạng tan hoặc do được tạo phức tan với các chất hữu cơ sẽ vẫn tồn tại trong nước và phát tán theo đường đi của nước. Sự cân bằng này đối với mỗi nguyên tố khác nhau rất khác nhau và chúng được quyết định bởi tính chất lý hóa học của chính các kim loại nặng và bản chất của môi trường xung quanh chúng [1,2]. Để có sự minh họa, chúng ta có thể tham khảo trên hình 1.



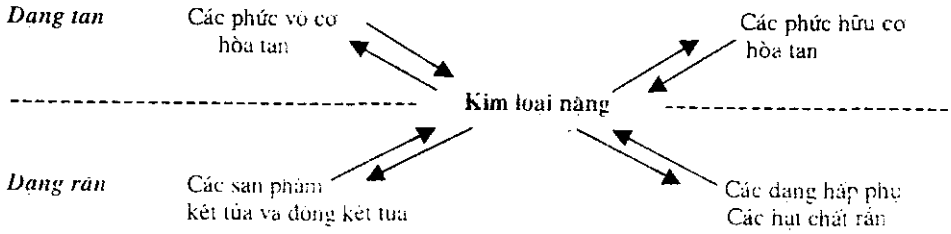
Hình 1. Tỷ lệ cân bằng giữa các dạng tồn tại của một số KLN trong tự nhiên [2].

Các hạt chất rắn- sản phẩm của quá trình phong hóa và các quá trình tiếp sau- đặc trưng nhất là những phần tử của sắt và mangan có thành phần kiểu $Fe_2O_3.nH_2O$ và $MnO_2.nH_2O$ hoặc các hạt khoáng sét mịn có khả năng hấp phụ rất mạnh. Bản thân chúng trôi theo các sông suối, hấp phụ các KLN hoặc các phần tử khác rồi bị lắng đọng trong các thung lũng này bồi đắp nên các vùng đồng bằng châu thổ. Trong các

tầng đáy hoặc các tầng sa lắng bị vùi lấp. quá trình phân hủy yếm khí xảy ra. Một mặt tạo ra các chất hữu cơ có phân tử lượng nhỏ hơn từ các động thực vật chết có khả năng tạo phức hoặc CO_2, CH_4...; mặt khác tạo ra môi trường khử. Chính trong môi trường khử này, các hạt chất rắn tạo nên từ các KLN có hóa trị cao và các phần tử hấp phụ trên chúng sẽ dần dần bị khử xuống mức hóa trị thấp hơn. Lúc này các quá trình hòa tan, giải hấp và tạo phức sẽ xảy ra và đưa các KLN vào nước ngầm [2]. Thí dụ như Fe(III) hydroxit hấp phụ arsenat - $[Fe(OH)_3]_n.Fe.AsO_4$ - có quá trình tạo thành các sản phẩm tan như sau:

$$Fe(OH)_3 + e + H^+ \Longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2O$$
$$Fe(OH)_2 \Longleftrightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$$
$$Fe^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O \Longrightarrow Fe(HCO_3)_2 + 2H^+$$
$$Fe(HCO_3)_2 \Longleftrightarrow Fe^{2+} + 2HCO_3^-$$
$$AsO_4^{-3} + 2e + 2H^+ \Longrightarrow AsO_3^{3-} + H_2O$$

Như vậy có thể nói rằng sự tồn tại của các KLN trong nước ngầm gắn bó mật thiết với các quá trình xảy ra trong các tầng đất và sự cân bằng giữa hai pha đất đá và nước. Các cân bằng có thể được biểu thị bằng sơ đồ sau:



Thực tế, một số dạng tồn tại của KLN có thể xác định và kiểm soát được hành vi của chúng; song có nhiều dạng không thể xác định được trạng thái cân bằng của chúng cũng như các quá trình biến đổi và vận chuyển kể cả trong một môi trường hạn định.

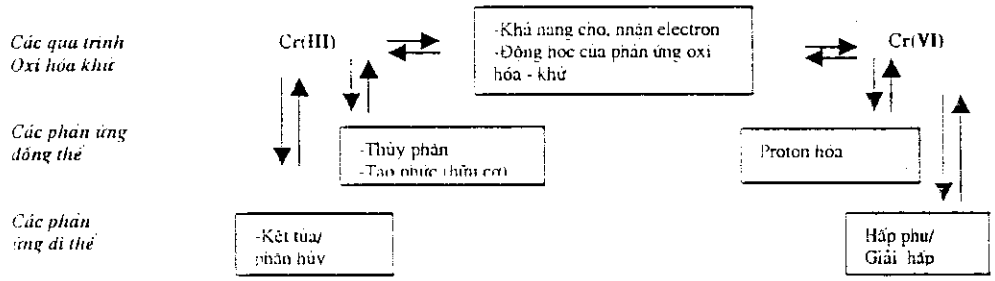
Đối với nguồn gây ô nhiễm KLN nhân tạo, trước hết phải kể đến công nghiệp khai khoáng, luyện kim và đốt nhiên liệu hóa thạch. Các hóa chất mỏ, các chất tan và bùn từ các lò khai thác sẽ đi theo các nguồn nước và thực hiện quá trình biến đổi cũng như nhiễm bẩn các nguồn nước. Các chất khí hay hơi từ các lò đốt nhiên liệu, lò luyện kim loại bay vào không khí, qua quá trình lắng đọng khí quyển cũng sẽ đi vào các nguồn nước. Đó là những nguồn có thể gây ô nhiễm trên diện rộng. Bên cạnh đó cũng còn phải kể đến các nguồn thải cục bộ từ các cơ sở sản xuất. Đối với nguồn nước thải chứa KLN; trừ một vài KLN có dạng tan tồn tại bền vững hơn trong môi trường nước tự nhiên, còn hầu hết chúng đều bị thủy phân hay tạo thành các dạng hợp chất ít tan và lắng xuống đáy mương hay cống dẫn.

Các chất có mức oxi hóa cao thường sẽ bị khử về hóa trị thấp hơn rồi sau đó mới tham gia vào các phản ứng kết tủa khác thí dụ như trường hợp CrO_4^{-2}.

$$CrO_4^{-2} + 3e + 8H^+ \Longrightarrow Cr(III) + 4H_2O$$
$$Cr(III) + 3H_2O \Longrightarrow Cr(OH)_3 + 3H^+$$

Khi nghiên cứu các dạng của Cr trong môi trường, Richard và Bourg đã đưa ra sơ đồ như sau [2]:

Các quá trình nhiễm bẩn KLN của nước ngầm từ nước mặt thường trực tiếp xảy ra thông qua các dạng tan của KLN thấm thấu qua các tầng đất. Quá trình này đơn giản hơn so với sự nhiễm bẩn KLN thông qua các cân bằng dị thể trong lòng đất.



2. MỘT SỐ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH KLN TRONG NƯỚC AO, HỒ KHU VỰC HÀ NỘI.

Để khảo sát sự có mặt của các KLN trong nước ao hồ Hà nội, chúng tôi đã tiến hành lấy mẫu nước tại 16 ao hồ lớn nhỏ (danh sách được liệt kê như trên bảng 1). Mẫu nước lấy được lọc ngay qua phin lọc (kích thước lỗ 0,45 μm) và được xử lý sơ bộ bằng HNO_3 đặc, tinh khiết. Việc xử lý mẫu được tiến hành theo phương pháp chuẩn [3]. Hàm lượng KLN trong nước được xác định trên máy hấp thụ nguyên tử 6800 AAS, Shimadzu; riêng As và Hg có sự hỗ trợ của thiết bị hydrua hóa mẫu HVG-01 Shimadzu sử dụng natri borohydrua làm tác nhân khử.

Sau một thời gian nghiên cứu và theo dõi hiện tượng nhiễm KLN cũng như sự thay đổi hàm lượng của chúng trong nước ao hồ thuộc khu vực Hà nội, chúng tôi đã thu được một số kết quả, góp phần cho những định hướng nghiên cứu tiếp tục trong thời gian tới. Một số kết quả phân tích được thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng trung bình các KLN trong nước ao, hồ Hà nội (4-6/1999)

Stt	Các ao, hồ	Nồng độ trung bình các KLN trong nước (μg/L)							
		As	Hg	Pb	Cd	Cu	Ni	Mn	Fe
1	Hồ Tây	90.53	1,16	43,54	3,08	55,24	24,42	159,70	681,20
2	Đống đa	66,51	1,71	45,62	3,22	3,56	2,98	44,96	567,51
3	Thành Công	69,47	0,27	58,32	3,68	6,14	11,02	43,46	162,63
4	Thủ Lệ	40,43	0,25	51,80	3,96	17,84	6,64	55,98	323,81
5	Giảng Võ	72,67	1,07	56,68	4,30	4,00	14,22	75,56	254,60
6	Ngọc Khánh	88,96	2,23	62,28	5,20	7,60	7,00	83,64	261,00
7	Bảy Mẫu	145,34	2,61	59,84	4,72	7,94	5,64	54,94	205,70
8	Hoàn Kiếm	78,45	2,61	56,40	3,94	8,66	5,64	50,40	513,03
9	VănChương	113,70	1,49	57,48	5,12	5,98	31,28	752,44	786,14
10	Thanh Nhàn	96,53	2,35	62,86	5,52	8,34	206,78	201,74	286,10
11	Đức Giang	82,67	2,33	64,28	4,76	5,64	8,54	577,94	613,78
12	Thủy Văn	190,64	1,81	58,70	4,70	6,40	37,46	95,88	457,11
13	Văn Điển	1300,70	2,42	65,36	3,12	3,40	25,42	355,80	620,83
14	Nhân Chính	169,22	2,14	62,14	3,68	2,46	9,88	95,52	166,80
15	Vân Trì	156,31	1,79	63,12	3,02	3,78	104,14	104,22	185,80
16	Yên Sở	216,48	1,79	9,11	275,7	11,12	174,40	7,59	26,49
17	TCVN (A)	50	1	50	10	100	100	100	1000

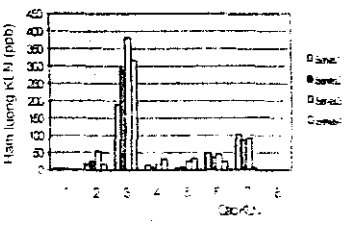
Như kết qủa trên bảng 1 chúng ta thấy so sánh với tiêu chuẩn Việt nam (TCVN 5942-1995) loại A đối với nước mặt thì tất cả các ao hồ Hà nội đều đã bị ô nhiễm KLN, đặc biệt là asen, thủy ngân và chì. Nếu đem so sánh giữa các tháng (4, 5 và 6, 1999) chúng tôi nhận thấy cũng có sự thay đổi. Lấy thí dụ một số hồ quan trọng như hồ Hồ Tây, Bảy mẫu, và Hoàn kiếm; sự giao động này được thể hiện trên các hình 1, 2, và 3.

Song song với việc phân tích các mẫu nước, chúng tôi đã tiến hành lấy các mẫu bùn mặt ngay tại vị trí lấy mẫu nước và đem phân tích các KLN tương tự. Việc

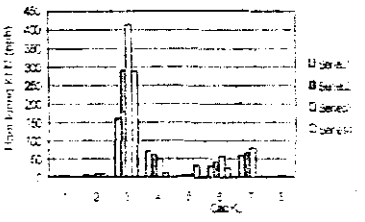
làm này của chúng tôi nhằm mục đích tìm ra mối quan hệ nào đó giữa hàm lượng của chúng trong bùn và nước. Các kết quả phân tích được thể hiện trên bảng 2. Nếu thể hiện các kết quả này trên cùng một biểu đồ với các mẫu nước tương ứng nhưng với giá trị giảm đi 1000 đến 10.000 lần (như trên các hình 1, 2, 3); chúng tôi nhận thấy gần như có sự liên quan giữa hàm lượng KLN trong bùn mặt và nước theo tỷ lệ thuận. Ngoài ra còn có yếu tố ảnh hưởng của hàm lượng các chất hữu cơ có trong nước của các ao hồ.

Bảng 2. Hàm lượng trung bình các KLN trong bùn mặt các ao hồ Hà nội

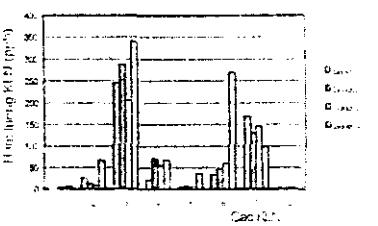
Stt	Các ao, hồ	Nồng độ trung bình các KLN trong bùn mặt (mg/kg)							
		As	Hg	Pb	Cd	Cu	Ni	Mn	Fe
1	Hồ Tây	6.54	0,11	32.91	1.64	17,21	25.34	319.39	3168.8
2	Đống đa	5.32	0,16	26.48	1.31	20.78	14.23	278.11	2525.3
3	Thành Công	7.31	0,22	24.74	1.43	13.21	9.32	175.39	2518.9
4	Thủ Lệ	3.89	0,27	59.98	1.53	11,78	10.71	316.71	3318.9
5	Giảng Võ	6.07	0.31	48.55	2.23	37.70	11.04	284.14	2636.7
6	Ngọc Khánh	12.62	0.32	18.78	1.43	8.21	6.79	229.11	2535.6
7	Bảy Mẫu	98.34	0.21	269.55	5.94	66.96	25.64	678.45	3401.9
8	Hoàn Kiếm	8.12	0.32	31.70	1.25	8.89	25.64	111.14	2877.5
9	VănChương	16.34	0.19	220.42	2.50	18.08	26.60	460.03	3022.0
10	Thanh Nhàn	10.32	0.28	56.61	1.97	53.86	22.57	340.39	3350.9
11	Đức Giang	14.86	0.43	14.57	1.62	19.03	12.63	326.65	2665.6
12	Thuỵ Vân	17.12	0.19	26.34	2.04	13.27	26.03	456.78	2648.9
13	Văn Điển	146.79	0.52	30.71	1.06	17.76	19.09	1667.5	3085.0
14	Nhân Chính	45.12	0.35	22.06	1.22	15.41	9.15	294.66	2249.9
15	Văn Trì	16.89	0.09	62.16	1.84	15.26	12.67	1900.5	4968.6
16	Yên Sở	Hồ mới và đang xây dựng							



Hình 1. Hồ Tây



Hình 2. Hồ Hoàn kiếm



Hình 3. Hồ Bảy mẫu

Hàm lượng KLN trong nước ao hồ các tháng 4,5,6. 1999 và trung bình trong bùn.
Series 1:tháng 4; Series 2:tháng 5; Series 3:tháng6; Series 4:KLN trong bùn mặt.
(1: Cd. 2: Cu, 3: Fe. 4: Mn. 5: Ni. 6: Pb. 7: As. 8: Hg
Hàm lương Fe và Mn trong nước giảm đi 10 lần; KLN trong bùn giảm đi 1000 lần. riêng Fe và Mn giảm đi 10.000 lần)

Tài liệu tham khảo chính.

1. Nickson R. T. et al. Mechanism of arsenic release to groundwater. Bangladesh and West Bengal. Applied Geochemistry. 15 (2000). 403-413.

2. W. Salomons, U. Forstner, P. Mader. Heavy Metals. Problems and Solutions. Springer. (1995). 3-17. 19-29.

3. Mary Ann H. Franson (M.E), Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. Amer. Pub. Health Association. Washington (1995). part 3000,Metals.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CHỌN LỌC ION NITRAT TRẠNG THÁI RẮN TRÊN CƠ SỞ POLIPIROL SỬ DỤNG CHO PHÂN TÍCH ĐIỆN THẾ TRONG DÒNG CHẢY

Đỗ Phúc Quân, Đinh Duy Hải, Nguyễn Thị Hồng Hạnh, Phạm Hùng Việt
Trung tâm Hoá học Môi trường, Trường đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân - Hà nội

SUMMARY

Development of a Poly(pyrrole) based Solid-State Nitrate Ion- Selective Electrode for Use in Flow Injection Potentiometry

Polypyrrole film was electrochemically deposited on glassy carbon and gold substrates and used as an internal solid contact layer of solid-state nitrate selective electrode. A systematic evaluation of the importance parameters affecting the electromotive force (emf) response is presented. The potential response of the electrode showed linearity in the range from $2x10^{-5}$ M to $1x10^{-1}$ M for nitrat with a detection limit of $1x10^{-5}$ M in both static and FIA measurements and the response time of electrode was less than 3 seconds.

1. Đặt vấn đề

Xác định nitrat có ý nghĩa đặc biệt quan trọng trong công tác quan trắc môi trường, phân tích thực phẩm và rau quả. Sự có mặt của nitrat trong các mẫu môi trường là dấu hiệu của sự ô nhiễm và phú dưỡng của nước tự nhiên [1,2] và sử dụng các thực phẩm có chứa nitrat hàm lượng quá cao sẽ gây ảnh hưởng có hại tới sức khoẻ con người [3]. Do đó, nghiên cứu phương pháp phân tích đơn giản, nhanh, độ chọn lọc và độ nhậy cao để đánh giá hàm lượng nitrat trong mẫu môi trường, giảm chi phí phân tích là rất cần thiết. Trong số các phương pháp phân tích nitrat thông dụng, phương pháp điện thế sử dụng điện cực chọn lọc ion có ưu điểm là thời gian đáp ứng nhanh, khoảng tuyến tính rộng và chọn lọc do đó khâu xử lý mẫu đơn giản do không phải pha loãng hoặc làm giầu mẫu và có thể phân tích tại hiện trường [4,5]. Với các lý do nêu trên, điện cực chọn lọc ion nitrat đã liên tục được nghiên cứu nhằm tìm qui trình chế tạo đơn giản, tăng độ chọn lọc ion nitrat, mở rộng khoảng tuyến tính xuống nồng độ cỡ micro mol [6,7].

Gần đây trên cơ sở nghiên cứu chế tạo thành công điện cực chọn lọc amoni tiếp xúc rắn với cấu trúc điện cực không sử dụng dung dịch nội [8], chúng tôi đã tiếp tục thử nghiệm phương thức này để chế tạo điện cực chọn lọc anion nitrat. Đáp ứng điện thế của điện cực chọn lọc ion nitrat theo phương thức tiếp xúc rắn trên cơ sở màng polipirol đã được đánh giá trong trạng thái do tĩnh và trong dòng chảy FIA.

2. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất và thiết bị. Tất cả các dung dịch đều được pha chế từ các hoá chất tinh khiết phân tích (loại PA) của hãng Fluka, Bucks (Thụy sĩ) trong nước cất hai lần và đã qua cột trao đổi ion. Pirol của hãng Fluka (Thụy sĩ) đã được cất trước khi sử dụng. Các vật liệu màng như tetraoctylamonibromua (TOAB), o-nitrophenyloctyl

ete (NPOE), hợp chất cao phân tử polyvinylclorua (PVC), và tetrahydrofuran (THF) của hãng Fluka (Thụy sĩ) đã được sử dụng để chế tạo màng chọn lọc ion nitrat.

Máy Potentio-Galvanostat PGS-HH5B (Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia chế tạo), thiết bị cực phổ VA 757 (Metrohm, Thụy sĩ), máy đo điện thế milivolt pH/ion meter 692 (Metrohm, Thụy sĩ), máy khuấy từ Stirer 649 (Metrohm, Thụy sĩ), máy tự ghi BD40 (Kipp&Zonen, Hà Lan), bơm nhu động 4 kênh (Ismatec, Thụy sĩ), điện cực than kính, điện cực vàng và bình dòng chảy kiểu phun thẳng (wall-jet) (Metrohm, Thụy sĩ), van bơm mẫu 6 chiều 5020 Rheodyne (Supelco, Mỹ) với vòng mẫu 100 µl, điện cực so sánh Ag/AgCl tiếp xúc kép (Orion Research, Mỹ), điện cực so sánh Ag/AgCl tiếp xúc đơn và điện cực lưới Pt (Bioanalytical System - BAS, Mỹ).

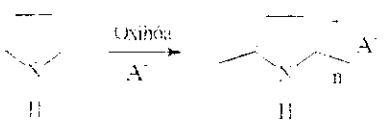
2.2. Chế tạo màng polime dẫn điện và điện cực chọn lọc ion : Polipirol (PPy) được tổng hợp bằng phương pháp điện hoá với mật độ dòng không đổi từ dung dịch pirol 0.5M lên trên bề mặt của điện cực làm việc là điện cực than kính hoặc điện cực vàng đã được đánh bóng bằng bột nhôm cỡ hạt 0.05µm, sau đó siêu âm trong nước cất hai lần. Dung dịch chất điện ly sử dụng trong quá trình điện phân là $NaNO_3$ với 3 nồng độ khác nhau là 0.1M; 0.5M và 1M được thổi khí nitơ trong 10 phút trước khi điện phân. Mật độ dòng điện phân là $2mA/cm^2$, thời gian điện phân thay đổi từ 120 đến 180 giây.

Màng chọn lọc ion với thành phần màng 3% tetraoctylamonibromua, 67% NPOE và 30 % PVC có tổng khối lượng 100 mg hoà tan trong 2 ml THF. Thể tích dung dịch màng sử dụng để phủ lên trên bề mặt của màng polime thay đổi trong khoảng từ 10-50 µl. Khi dung môi bay hơi hết, luyện điện cực trong dung dịch $NaNO_3$ 10^{-2}M trước khi sử dụng để khảo sát đáp ứng điện thế của điện cực trong trạng thái đo tĩnh và dòng chảy FIA.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát sự hình thành màng polipirol

Polipirol (PPy) tạo thành trên bề mặt điện cực do sự oxi hoá các phân tử pirol trong dung dịch nước chứa các ion đối thích hợp. Bản chất hoá học của PPy đã được xác định là các ion đối (A^-) được kết hợp vào polime trong quá trình điện phân và độ dẫn điện của polime là do các điện tử liên hợp bất định vị và do quá trình doping [9]. Quá trình kết hợp anion trong dung dịch điện ly vào trong polime có thể biểu diễn theo sơ đồ sau :



(1)

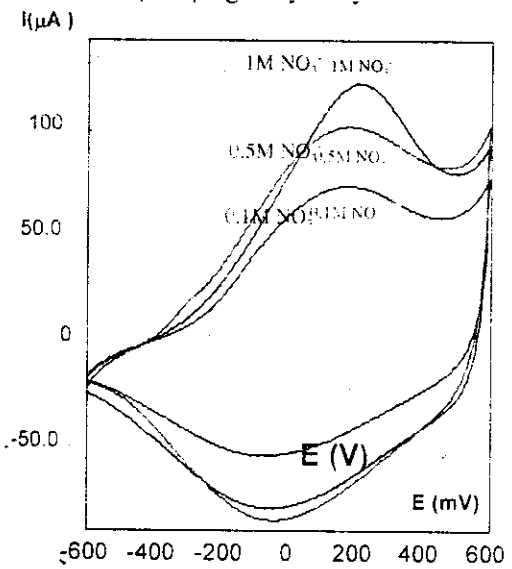
Như vậy khi oxi hoá pirol trong dung dịch chứa nitrat, các ion nitrat đã được kết hợp vào polipirol tạo thành trong dung dịch và sau đó vận chuyển đến kết tủa lên bề mặt điện cực. Tuy nhiên lượng ion nitrat kết hợp vào PPy cũng rất phụ thuộc vào nồng độ của chúng trong dung dịch điện phân. Kết quả đo CV của PPy/NO_3^- điện phân từ các dung dịch pirol có nồng độ nitrat khác nhau cho thấy cường độ pic oxi hoá của polime tăng theo nồng độ của ion nitrat trong dung dịch điện phân (***hình 1***). Các ion nitrat trong màng polime này đóng vai trò là ion đối trong lớp polipirol và tham gia vào quá trình hình thành thế cân bằng của lớp kép giữa màng polime với màng chọn lọc ion.

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến đáp ứng điện thế của điện cực chọn lọc ion

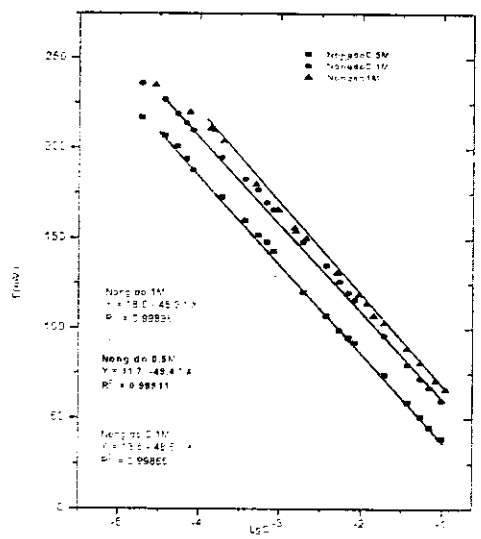
Điện cực chọn lọc ion trạng thái rắn đã được chế tạo theo qui trình trình bày trong phần thực nghiệm. Quá trình hình thành thế điện cực có thể mô tả tương tự như trong trường hợp điện cực sử dụng dung dịch điện ly nội. Các đặc tính của điện cực phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nồng độ của ion đối trong dung dịch điện phân, độ dày của màng PPy/NO_3^-, độ dày của màng chọn lọc ion và loại vật liệu làm điện cực so sánh nội.

**Ảnh hưởng của nồng độ ion đối và thời gian điện phân (t_{dp})*

Kết quả đo đường làm việc của 3 điện cực màng polime được tổng hợp từ 3 dung dịch nitrat nồng độ khác nhau (***hình 2***) cho thấy rằng khi thay đổi nồng độ nitrat trong dung dịch điện phân thì độ dốc của điện cực thay đổi trong phạm vi ±0.7 mV/dec. Một số tác giả cho rằng, khi nồng độ chất điện ly trong dung dịch điện phân tăng lên thì mức độ polime hoá cũng tăng lên và độ dẫn của polime tăng. Như vậy, quá trình thiết lập cân bằng và độ ổn định của thế màng với polime có độ dẫn cao sẽ xảy ra nhanh. Mặt khác khi nồng độ nitrat trong polime lớn sẽ xảy ra hiện tượng khuếch tán trao đổi ion nitrat từ trong polime ra ngoài dung dịch mẫu khi đo mẫu có nồng độ nitrat thấp. Vì vậy nồng độ nitrat tại lớp điện kép sẽ lớn hơn so với trong dung dịch. Hiện tượng này gây ra sự sai lệch về nồng độ giữa lớp điện kép và trong dung dịch phân tích. Kết hợp các yêu cầu và các kết quả thực nghiệm chúng tôi chọn nồng độ nitrat trong dung dịch điện phân là 0.5 M/l đã cho giá trị độ dốc của điện cực gần lý thuyết nhất.



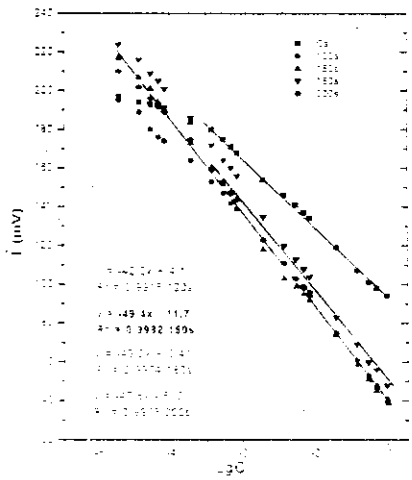
Hình 1 : Các đường vôn-ampe vòng của PPy/NO_3^- điện phân trong các dung dịch có nồng độ nitrat thay đổi từ 0.1-1M. Tốc độ quét thế: 50mV/s, dung dịch điện ly chứa nitrat 0.1 M/l



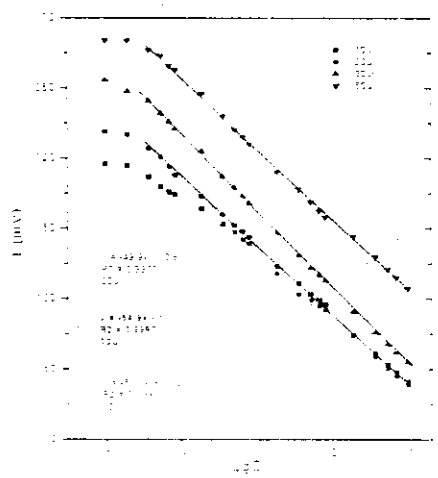
Hình 2 : Đặc tuyến của các điện cực nitrat với màng PPy/NO_3^- điện phân trong các dung dịch có nồng độ nitrat khác nhau. Thời gian điện phân 150s, thể tích dung dịch màng là 20μl

Một thông số quan trọng khác cần được đánh giá đó là độ dày của màng PPy/NO_3^- vì nó có ảnh hưởng đến tổng trở kháng của điện cực. Với quá trình tổng hợp polime bằng phương pháp điện hoá thì lượng polime hình thành tỉ lệ với điện lượng sử dụng trong quá trình điện phân. Vì vậy, các điện cực với độ dày của màng polipirol khác nhau đã được khảo sát thông qua đánh giá đường làm việc của các điện cực. So sánh 4 điện cực tương ứng với 4 giá trị t_{dp} khác nhau và 1 điện cực không có màng

PPy/NO_3^- thì điện cực với t_{dp}=150s có khoảng tuyến tính rộng nhất từ $3x10^{-5}$-$1x10^{-1}$ M/l và độ dốc lớn nhất. Điện cực không có màng polime dẫn điện thì tốc độ đáp ứng điện thế chậm, thế điện cực không ổn định và khoảng nồng độ tuyến tính từ $10^{-3.5}$ đến 10^{-1} M/l. Khi t_{dp}= 120s thì khoảng nồng độ tuyến tính của điện cực từ 10^{-1} - 10^{-} M/l ***(hình 3)***. Khoảng nồng độ tuyến tính này tương tự như điện cực thông thường sử dụng dung dịch nội. Với thời gian điện phân là 150s, 180s và 200s thì thời gian đáp ứng và khoảng tuyến tính của đặc tuyến đều tương tự, nhưng giá trị tuyệt đối của độ dốc của điện cực với t_{dp} tăng,giảm dần ới thời gian điện phân 180s có nhỏ hơn so với điện cực điện phân 150s.



Hình 3 : Đặc tuyến của các điện cực nitrat với màng polime dẫn điện có độ dày khác nhau. Thời gian điện phân thay đổi từ 0s - 200s



Hình 4 : Đặc tuyến của các điện cực nitrat với màng với độ dày lớp màng chọn lọc ion khác nhau. Thời gian điện phân 150s.

Bảng 1 : So sánh các thông số đặc trưng của 3 điện cực chọn lọc ion nitrat. A - điện cực tiếp xúc rắn trên cơ sở điện cực so sánh nội là điện cực vàng; B-điện cực tiếp xúc rắn trên cơ sở điện cực so sánh nội là điện cực than kính; C - điện cực chọn lọc ion sử dụng dung dịch nội.

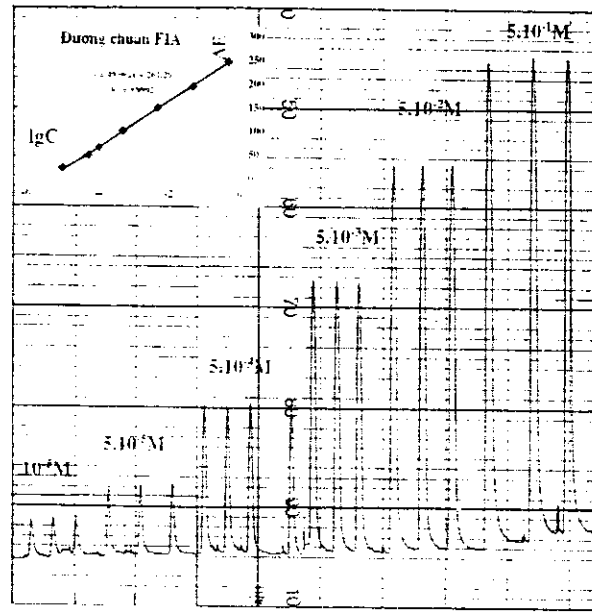
Điện cực	Độ dốc (mV/decade)	Khoảng tuyến tính (M)	Số điểm hồi qui	Hệ số tương quan	Giới hạn phát hiện (M)
A	-58.6	$2x10^{-5}$ - $1x10^{-1}$	23	0,9998	$1x10^{-5}$
B	-54.9	$3.7x10^{-5}$ - $1x10^{-1}$	19	0,9999	$3x10^{-5}$
C	-57.9	$8x10^{-5}$ - $1x10^{-1}$	27	0,9960	$5x10^{-5}$

Ảnh hưởng của độ dày màng chọn lọc ion và điện cực so sánh nội

Đối với điện cực chọn lọc ion, trở kháng của điện cực được quyết định bởi trở kháng của màng chọn lọc ion. Màng chọn lọc ion càng dày thì trở kháng màng càng lớn, do vậy đáp ứng của điện cực sẽ càng chậm. Mặt khác, điện cực tiếp xúc rắn là một tổ hợp sắp xếp của các màng dẫn điện và màng chọn lọc ion. Độ dày màng chọn lọc ion càng tăng thì khả năng bám dính trên bề mặt lớp polime dẫn điện càng giảm do đó lớp màng dễ bị bong khỏi bề mặt điện cực. Theo nguyên tắc chế tạo điện cực tiếp xúc rắn trình bày trong phần thực nghiệm, màng chọn lọc ion được phủ trực tiếp lên bề mặt lớp polime. Vì vậy, để đánh giá ảnh hưởng của độ dày màng chọn lọc đến đáp ứng của điện cực, các thể tích dung dịch màng khác nhau đã được khảo sát. Kết quả khảo sát đáp ứng điện thế của 4 điện cực tương ứng với 4 thể tích dung dịch màng chọn lọc phủ trên điện cực so sánh nội là điện cực than kính

(*hình 4*) cho thấy ứng với thể tích dung dịch màng là 30µl điện cực có đáp ứng Nernst cao nhất. Khi so sánh đáp ứng của điện cực chọn lọc tiếp xúc rắn trên cơ sở các điện cực so sánh nội chế tạo từ vật liệu than kính và kim loại vàng (*bảng 1*) thấy rằng kim loại vàng cho kết quả tốt hơn vật liệu than kính.

Để khảo sát khả năng đáp ứng của điện cực tiếp xúc rắn trong trạng thái dòng chảy, điện cực đã được áp dụng đo trong hệ FIA với bình dòng chảy kiểu bình phun thẳng do hãng Metrohm (Thụy sĩ) chế tạo. Tín hiệu FIA của điện cực khi thay đổi nồng độ các dung dịch nitrat trình bày trong *hình 5*. Kết quả đo FIA cho thấy điện cực đáp ứng nhanh và lặp lại với điều kiện của dòng chảy FIA trong khoảng nồng độ tuyến tính $1x10^{-5}$-$1x10^{-1}$ M/l. Thời gian ghi tín hiệu FIA trong khoảng 30s/tín hiệu cho thấy tốc độ ghi tín hiệu phân tích mẫu trong 1 giờ là rất lớn vì vậy có thể nghiên cứu để áp dụng chế độ phân tích tự động.



Hình 5 : Tín hiệu FIA của điện cực chọn lọc ion nitrat tiếp xúc rắn đo trong dòng chảy. Đệm phot phát 10^{-2}M, pH=2,8.

4. Kết luận

Điện cực chọn lọc ion nitrat theo phương thức tiếp xúc rắn trên cơ sở màng mỏng polipirol tổng hợp theo phương pháp điện hoá đã khắc phục được các vấn đề ổn định thế đối với điện cực chọn lọc trạng thái rắn. Sử dụng vật liệu Au để chế tạo điện cực so sánh nội cho kết quả đáp ứng điện thế tốt hơn khi sử dụng vật liệu than kính và điện cực thông thường sử dụng dung dịch nội. Tuy nhiên vấn đề kéo dài tuổi thọ của điện cực sẽ được tiếp tục nghiên cứu tại phòng thí nghiệm của chúng tôi.

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ của đề tài trọng điểm khoa học công nghệ Đại học Quốc gia Hà nội, mã số : QG.TĐ.99.02

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Nigel Bunce*. Environmental Chemistry. Wuerz Publishing. Winnipeg. Canada. **1994**. pp 221.
2. *Gerald S. Schuytema and Alan V. Nebeker*. Comparative toxicity of ammonium and nitrate compounds to pacific treefrog and african clawed frog tadpoles. Environmental Toxicology and Chemistry. Vol. 18. No. 10. pp. 2251-2257. 1999.
3. *Michael Hill*. Nitrates and nitrites in food and water. Ellis Horwood Limited. 1991.
4. Clair N. Sawyer. Perry L. MacCarty. Gene F. Parkin. Chemistry for Environmental Engineering. McGraw-Hill. pp 564.

5. *Dirk De Beer*. Measurement of nitrate gradients with an ion selective microelectrode. Analytica Chimica Acta. 219. 1989. 351-356.
6. *Phạm Hùng Việt, Đỗ Phúc Quân, Đỗ Thu Hà*. Chế tạo và ứng dụng điện cực màng lỏng hình ống nhằm xác định chọn lọc anion nitrat trong dòng chảy, Tạp chí Hoá học T. 31, Số đặc biệt, 1993.
7. *Đỗ Phúc Quân, Phạm Hùng Việt, Trevor W. Lewis, Gordon G. Wallace*. Chế tạo vi điện cực đo dòng chọn lọc ion nitrat trên cơ sở màng lỏng kết hợp với polipirol dẫn điện. Tạp chí phân tích Hoá. Lý và sinh học, T4, 4, 1999.
8. *Đỗ Phúc Quân, Chu Xuân Quang, Phạm Hùng Việt*. Nghiên cứu chế tạo điện cực chọn lọc ion amoni trạng thái rắn trên cơ sở polipirol. Gửi đăng ở Hội nghị khoa học toàn quốc về phân tích Hoá, Lý và Sinh học lần thứ 1, tổ chức vào 26 tháng 9 năm 2000 tại Hà nội.
9. *M. Lien, W. H. Smyrl, M. Morita*. Cation and Anion Insertion in Separate Processes in Poly(pyrrole) Composite Films. J. Electroanal. Chem., 309 (1991), pp. 333-340.

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH TỔNG DICLODIPHENYLTRICLOETAN (DDTs) TRONG NƯỚC Ở PHÁ TAM GIANG - CẦU HAI THỪA THIÊN HUẾ

Nguyễn Xuân Khoa[†], Nguyễn Thuý Ngọc[††], Nguyễn Xuân Trung[††], Phạm Hùng Việt[††]

[††] Khoa Hoá ĐHKHTN. Đại học Quốc gia Hà Nội, [†] Khoa Hoá, ĐHKH, Đại học Huế

SUMMARY

Determination of Total dichlodiphenyltrichloetane (DDTs) at Tam Giang-Cau Hai Lagoon in Thua Thien Hue Province

Organochlorine pesticides in numerous water samples, which collected at Tam Giang-Cau Hai Lagoon in Thua Thien Hue Province, were measured by GC with ECD detector. The obtained results showed that only DDTs group was found. The temporal and spatial variation of total DDTs in water at studying laggoon were also assessed.

1. Mở đầu

Phá Tam Giang - Cầu Hai (TGCH), tỉnh Thừa Thiên - Huế là khu hệ đầm phá vào loại lớn nhất châu Á, nó cũng là hệ sinh thái nhạy cảm, năng động. Đây là nơi có nguồn tài nguyên sinh học quý giá, có hàng trăm loài cá, hàng chục loài tôm, cua và nhiều loài thuộc lớp vỏ hai mảnh, trong đó có nhiều loài có giá trị kinh tế cao như sò Huyết, tôm Sú,..., là nơi nuôi số gần 300 ngàn người của tỉnh Thừa Thiên Huế [1]. Tuy nhiên, do đặc điểm đây là nơi hội tụ các con sông lớn chảy qua các khu vực dân cư và canh tác nông nghiệp của 2 tỉnh Thừa Thiên Huế, Quảng Trị nên các hoá chất diệt côn trùng và bảo vệ thực vật dùng để bảo vệ mùa màng sẽ đổ về đây và làm tăng nguy cơ gây ô nhiễm nước của TGCH.

Đến nay, chưa có một nghiên cứu hoàn chỉnh nào về hàm lượng các hoá chất bảo vệ thực vật trên TGCH. Bài báo này giới thiệu kết quả phân tích một số hoá chất bảo vệ thực vật cơ clo (POCs) trong nước TGCH.

2. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất, thiết bị và dụng cụ

Các dung dịch chuẩn của 8 POCs; các hóa chất (n-hexan, dietyl ete, diclorometan, florisil, Na_2SO_4 khan, NaCl, H_2SO_4 đậm đặc,...) sử dụng trong nghiên cứu này đều là loại tinh khiết dùng cho phân tích sắc ký.

Thiết bị sắc ký khí GC - 14B (Shimadzu, Nhật bản) với detector ECD, sử dụng phân tích kế CR-7A; thiết bị lấy mẫu nước bằng polyacrylat (Mỹ).

Các dụng cụ thuỷ tinh: bình định mức, micropipet, cốc, phễu chiết, ...

2.2. Chuẩn bị mẫu

Quy cách lấy mẫu: Tiến hành lấy mẫu theo mặt cắt ngang, các mặt cắt này được chọn sao cho mẫu là đại diện cho đặc điểm của khu vực khảo sát. Tại mỗi mặt cắt, mẫu được lấy từ 3 đến 4 điểm (hình 3.1, 3.2, 3.3). Tại mỗi điểm, mẫu thu được là

mẫu tổ hợp (với các thể tích bằng nhau) từ các mẫu lấy ở các độ sâu khác nhau (50 cm dưới mặt nước khi độ sâu cột nước khoảng 100 cm; 50 cm và 100cm khi độ sâu cột nước khoảng 200 cm; 50 cm, 100cm và cách đáy 50 cm khi độ sâu cột nước hơn 200 cm). Thể tích cuối của mỗi mẫu tổ hợp là 2 lít. Mẫu được chứa trong chai thuỷ tinh màu hổ phách (nâu) và bảo quản ở 4°C không quá 7 ngày, dịch chiết bảo quản không quá 40 ngày [3]. Các mẫu được ký hiệu là Mi/j, trong đó i: số chỉ mặt cắt; j: số chỉ điểm.

Tần số lấy mẫu: Mẫu được lấy 9 đợt theo mùa: từ tháng 3 năm 1988 đến tháng 01 năm 2000: mùa khô 3 đợt (7/1998; 9/1998 và 8/1999), mùa mưa 2 đợt (12/1998 và 01/2000) và ngay trước và ngay sau các vụ thu hoạch cuối xuân gồm 4 đợt (3/1998, 5/1998, 3/1999 và 5/1999).

2.3. Tiến trình phân tích

Chuẩn bị mẫu cho phân tích: Chiết mẫu theo quy trình đề nghị của [4,5]: dung môi chiết n-hecxan + diclometan hoặc n-hecxan; tiến hành clean-up trên cột florisil đã hoạt hoá; rửa giải POCs bằng dung môi hỗn hợp n-hecxan + dietylete; thể tích cuối cùng của dịch chiết (trước khi bơm vào cột sắc ký) là 1,0 mL.

Tiến hành clean-up trên cột florisil đã hoạt hoá có phủ Na_2SO_4 khan, rửa giải bằng 150 mL dung môi n-hexan+dietyl ete với tốc độ rửa giải 1,5mL/phút [4,5]

Tiến trình phân tích trên máy GC-14B detecor ECD áp dụng theo [2]: Khí mang N_2 99,999% được dùng cho phân tích với tốc độ dòng 1,2 mL/phút. Cột sắc ký: cột mao quản hở DB-5. Chương trình nhiệt độ: buồng bơm mẫu: 100°C; detector: 300°C; đầu cột: 60°C giữ trong 1 phút, tăng 10°C/phút đến 160°C , tiếp tục tăng với tốc độ 4°C/phút đến 250°C và giữ ở nhiệt độ này 10 phút.

3. Kết quả và thảo luận

3. 1. Xác định giá trị thu hồi (recovery) H%

Hiệu suất thu hồi được xác định bằng tỷ số giữa lượng chất xác định được và lượng chất thêm vào mẫu trắng. Tiến hành 5 thí nghiệm xác định H% của 8 hoá chất POCs, các thí nghiệm được chuẩn bị bằng cách thêm dung dịch chuẩn 8 POCs vào 1 lít mẫu trắng sao cho lượng mỗi chất trong các thí nghiệm từ 1 đến 5 lần lượt là: 5; 25; 50; 100 và 200 ng. Kết quả xác định H% được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất thu hồi của 8 hoá chất cơ clo khi sử dụng các dung môi chiết là n-hecxan + diclometan và n-hecxan

STT	Chất phân tích	H (%) của các thí nghiệm					Trung bình H (%)
		1	2*	3	4*	5	
1	α - HCH	82	86	86	87	86	85,4
2	γ-HCH	86	91	88	86	89	88,0
3	Andrin	87	86	90	90	84	87,4
4	p,p' - DDE	80	84	90	91	84	85,8
5	DiEldrin	83	84	90	83	89	85,8
6	p,p' - DDD	85	81	83	88	82	83,8
7	Endrin	88	86	94	87	83	85,6
8	p,p' - DDT	82	83	87	83	87	84,4

*: Mẫu được chiết bằng n-hecxan

Kết quả trên cho thấy, các mẫu được chiết bằng n-hexan có hệ số thu hồi tương đương với các mẫu chiết bằng hỗn hợp n-hexan + diclometan (tỷ lệ 1:1 về thể tích). Do vậy, để đơn giản hoá trong việc chọn dung môi, quy trình chiết mẫu bằng n-hexan được áp dụng cho các khảo sát về sau.

3.2. Hàm lượng của POCs trong nước TGCH

Từ kết quả phân tích của tất cả các đợt lấy mẫu (với tổng số 315 mẫu trong khoảng thời gian từ tháng 3 năm 1998 đến tháng 01 năm 2000) cho thấy:

Không phát hiện được: lindan, andrin, dieldrin, các heptaclo, endrin andehyt, metoxyclo... (đã được kiểm tra bằng sắc ký khối phổ), điều này chứng tỏ việc cấm sử dụng một số POCs ở địa phương được thực hiện khá tốt trong thời gian gần đây.

Khác với các lưu vực của các con sông đổ về TGCH, tại khu vực gần sông Ô Lâu (M1) vẫn phát hiện thấy lượng vết α-HCH và β-HCH (4,8 ppt đợt tháng 3/98 và 1,7 ppt đợt tháng 1 năm 2000) và lượng vết của Endrin.

Trong tất cả các mẫu phân tích, chỉ chứa chủ yếu là nhóm DDT. Hàm lượng tổng nhóm DDT - DDTs theo mặt cắt và thời gian được trình bày trên các hình 3.

Các kết quả trên hình cho thấy, về mùa mưa (đợt tháng 12/1998 và tháng 01/2000), nồng độ DDTs giảm so với mùa khô (các đợt còn lại), từ đó có thể thấy rằng vào mùa mưa nước chảy tràn từ các con sông đổ về pha loãng nồng độ DDTs trong TGCH. Nếu xét sự phân bố DDTs theo khu vực thì có thể thấy sự phân bố có quy luật xảy ra vào mùa nắng (tháng 3 - 9 năm 1998 và tháng 4 - 9 năm 1999):

+ Đối với vùng Tam Giang - Thủy Tú, nồng độ DDTs giảm khi đi từ tây sang đông ở các mặt cắt M1, M2, M3, M5, M6, M7 và M8 (xem hình 3.1, 3.3).

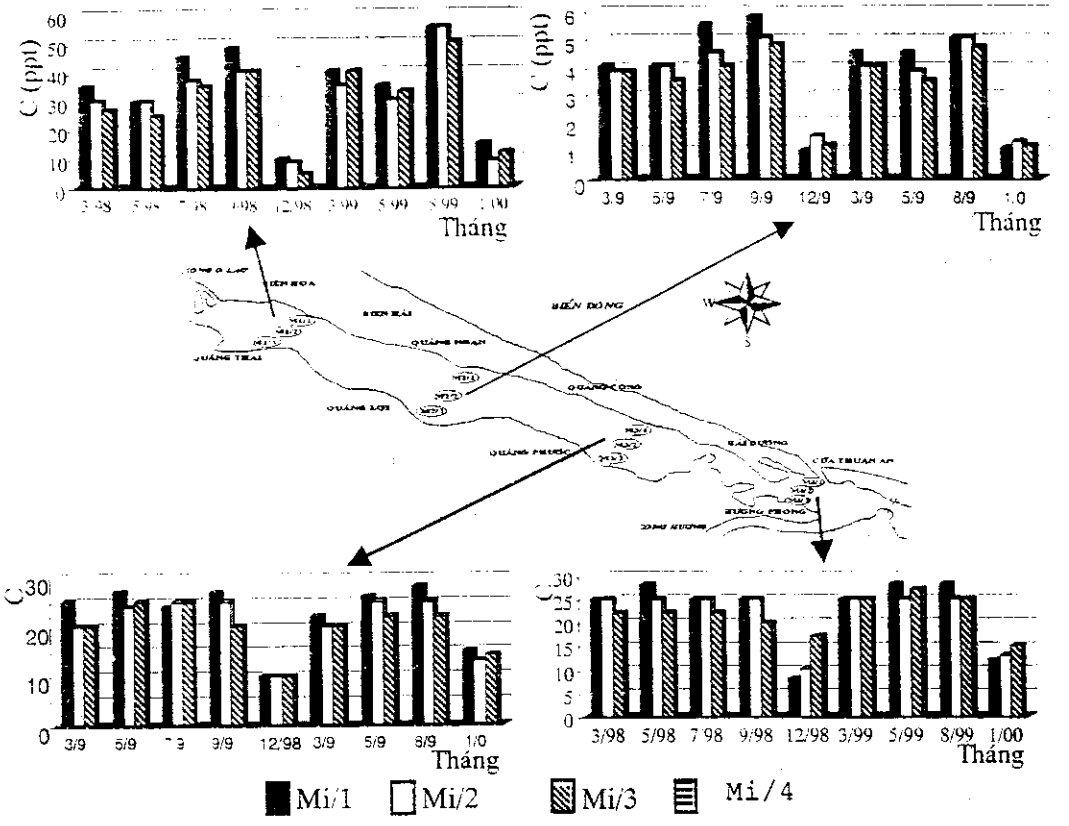
+ Đối với vùng Cầu Hai nồng độ DDTs cao nhất ở khu vực trung tâm (M10/1, M10/2, M10/3) và ven bờ tây - nam, phía tiếp giáp với cửa các con sông và đồng bằng, điều này được thể hiện trên hình 3.2.

+ Không thấy sự ảnh hưởng của mùa vụ canh tác đến hàm lượng của DDTs

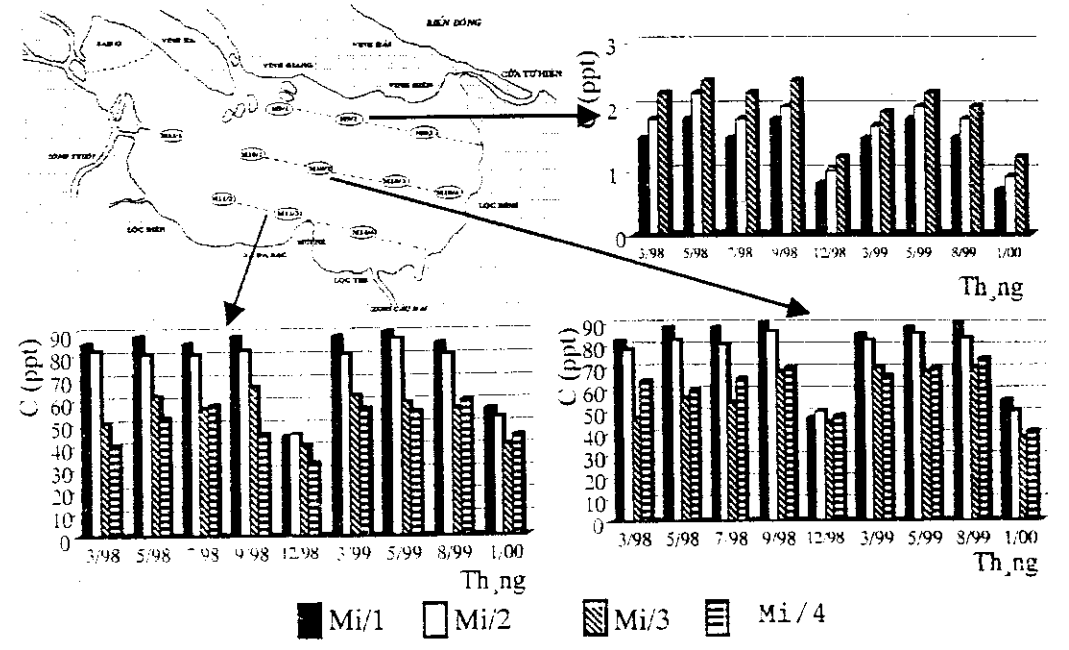
Lý do giải thích cho các nhận xét trên là chưa rõ ràng, song theo chúng tôi, có thể là do một số nguyên nhân sau:

- Do bề ngang TGCH rộng nên có thể gây ra các dòng chảy cục bộ dẫn đến hiện tượng pha loãng không đồng đều POCs do đó tạo nên hiện tượng cao cục bộ. Phía đông - đông nam (tiếp giáp biển) TGCH nhận trực tiếp nước biển hoặc dòng triều chảy theo hướng này làm tăng tổng muối tan gây nên hiện tượng sa lắng nhanh hơn các chất lơ lửng trong nước, kéo theo sự làm giảm POCs (do sự hấp phụ lên các chất lơ lửng).
- Hiện nay địa phương quanh TGCH và các con sông đổ về nó không sử dụng POCs để bảo vệ mùa màng.

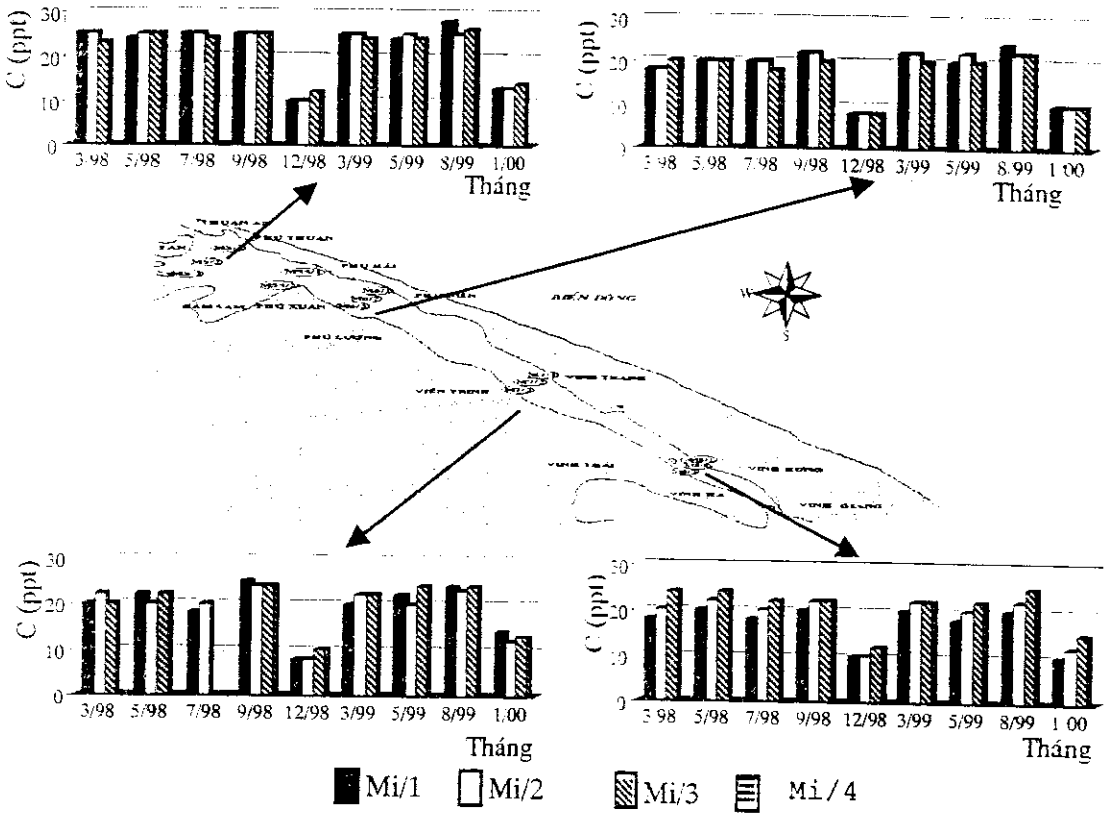
Kết quả phân tích DDTs ở các mẫu ở các cửa biển Thuận An (M4/3), và cửa Tư Hiền (M9/4) trong đầm cho thấy nồng độ DDTs ít phụ thuộc vào mùa, dao động trong khoảng hẹp (15 - 24 ppt). Tuy nhiên, hàm lượng của chúng dao động trong khoảng từ 7 đến 90 ppt. Đối chiếu với tiêu chuẩn nước mặt của Việt Nam (mức A: tổng DDT < 0,01 ppm) TCVN - 5942.1995 thì tất cả các mẫu khảo sát đều nhỏ hơn giới hạn cho phép.



Hình 3.1. Sự biến động tổng hàm lượng DDTs theo thời gian tại các mặt cắt trên phá Tam Giang



Hình 3.2. Sự biến động tổng hàm lượng DDTs theo thời gian tại các mặt cắt trên đầm Cầu Hai



Hình 3.3. Sự biến động tổng hàm lượng DDTs theo thời gian tại các mặt cắt trên đầm Thuỷ Tú

4. Kết luận

Trong khoảng thời gian nghiên cứu Nhóm DDT được phát hiện chủ yếu trong các mẫu nước ở TGCH. các nhóm khác có không đáng kể.

Nồng độ của nhóm DDT dao động trong khoảng từ 7-90 ppt phụ thuộc vào mùa (mưa hoặc khô) và phụ thuộc vào địa hình của vùng khảo sát. So với tiêu chuẩn 5942-1995 quy định tiêu chuẩn cho phép trong nước mặt thì tổng hàm lượng trong nước của DDTs trong nước TGCH nhỏ hơn nhiều mức cho phép. Hàm lượng này của DDTs có mối quan hệ với nồng độ của DDTs trong các đối tượng môi trường khác ở TGCH sẽ được đề cập đến ở các bài báo sau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Nguyễn Quang Vĩnh Bình (1996). *Quản lý nguồn lợi thuỷ sản hệ đầm phá Tam Giang Cầu Hai*, Nhà xuất bản Thuận Hoá, Huế. 8-17.

[2]. Phạm HùngViệt, Lê Văn Chiều,.... (3/1996). *Đánh giá dư lượng thuốc trừ sâu cơ clo trong các mẫu môi trường tại của sông Hồng Việt Nam*, Tạp chí Hoá học, T.34, 90-98.

[3]. Neal K. Ostler , Patrick K. Holley (1997). *Sampling and Analysis*, Prentice-Hall, USA, 5.

[4]. ASTM (1995). *Standard Test Method for Organochlorine Pesticides in Water*, D3086-1985, 172-187.

[5]. *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*, seven Edition (1989), USA, 6-158 - 6-162.

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI NẶNG TRONG MỘT SỐ NÔNG SẢN VÀ MÔI TRƯỜNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ

Nguyễn Văn Hải

Khoa hoá -ĐHSP Hà Nội

Phạm Hồng Anh

Đạ học Nông nghiệp I –Hà Nội

Trần Thị Nữ

Trung tâm KHTN& CN Quốc Gia

Summary

Applied a method of Atomic absorption spectroscopy for the definition of content heavy matal in some kind of vegetables and environmental. We infer that content heavy matal in emisonmontal has influented over quality of some kind of vegetables.

I-MỞ ĐẦU

Hàm lượng kim loại nặng là chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng sản phẩm nông sản. Việc xác định chúng đã được thực hiện bằng nhiều phương pháp như : Trắc quang, cực phổ, điện hoá... Song phương pháp phân tích với thời gian nhanh, độ chính xác, độ chọn lọc cao cho phép xác định các kim loại ở hàm lượng vết là phương pháp hấp thụ nguyên tử [3] vì vậy chúng tôi đã chọn phương pháp hấp thụ nguyên tử để nghiên cứu xác định hàm lượng một số kim loại nặng trong một số nông sản và môi trường đất nước. Từ đó đánh giá ảnh hưởng của môi trường tới chất lượng một số nông sản ở nước ta.

II. DỤNG CỤ HOÁ CHẤT:

Một số dụng cụ hoá chất đã sử dụng trong quá trình thực nghiệm.

- Hoá chất:

Dung dịch HNO_3đ 65% (p.a)

Dung dịch H_2SO_4 đậm đặc (p.a)

Dung dịch $HClO_4$ đặc (p.a)

Nước cất hai lần bằng máy siêu sạch.

- Dụng cụ máy móc:

Máy hấp thụ nguyên tử Perkin Elmer AAS3100

Máy cất nước siêu sạch VHQ - Flga.

Máy cất nước 1 lần Hamilton - USA.

Cân điện tử, tủ sấy, máy xay sinh tố (Nhật).

- Các loại dụng cụ thủy tinh chịu nhiệt tốt.

Cốc dung tích 100, 200, 500ml.

Các loại pipet 0,5; 1,0; 2,5 vào 10ml.

Micropipet 1 x 5ml.

Ống Kjeldahl

III. THỰC NGHIỆM:

Lấy các mẫu rau đồng thời với mẫu đất và nước tương ứng trên các địa bàn Từ Liêm, Gia Lâm Hà Nội và Gia Lương - Bắc giang ,chúng tôi tiến hành phân tích xác định hàm lượng kim loại nặng trong môi trường và hàm lượng của chúng trong các loại rau tương ứng.Trên cơ sở đó đánh giá chất lượng rau của Việt Nam về chỉ tiêu kim loại nặng dựa vào tiêu chuẩn của FAO và WHO.

* Cơ sở của phương pháp phân tích:

Các mẫu rau trước khi phân tích đều qua giai đoạn xử lý thô: làm sạch, thái nhỏ, sấy khô để xác định chất khô. Sau đó đem nghiền nhỏ và hoà tan bằng chất ôxi hoá mạnh: a xít HNO_3 - $HCLO_4$ để đẩy các kim loại liên kết trong tế bào rau ra dạng muối nitrat tan theo phản ứng.

$MR + HNO_3 \rightarrow M(NO_3)_n + NO_2 +$ các sản phẩm khác.

Làm mẫu trắng đối chứng song song với mẫu phân tích trên sau đó đo hàm lượng các kim loại nặng bằng máy hấp thụ nguyên tử. Áp dụng định luật Buger - Lambe - Bia $D = KC$.

Với D: Cường độ hấp thụ của vạch phổ K = const là hằng số thực nghiệm.

C: Nồng độ chất xác định.

Áp dụng phương pháp đường chuẩn xác định được nồng độ các ion kim loại trong các mẫu.phân tích

IV. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN:

Số liệu thu được sau khi tiến hành phân tích các mẫu đem xử lý thống kê và so sánh với quy định hiện hành của PAO và WHO.

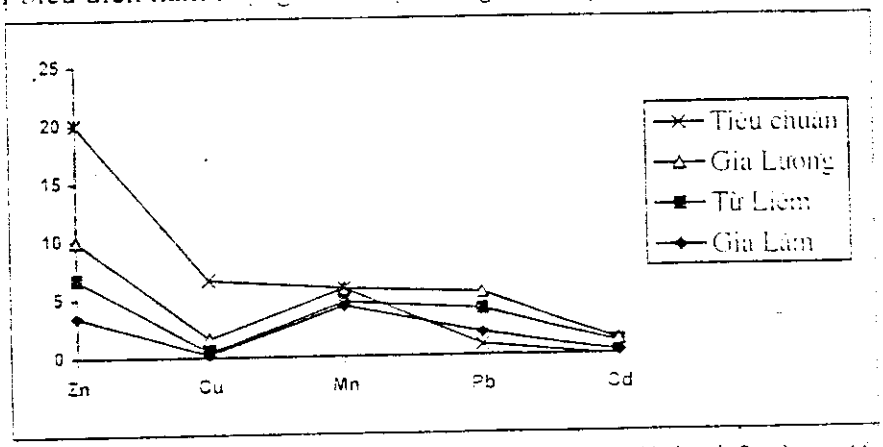
B1: **Hàm lượng tối đa của một số kim loại nặng trong rau tươi theo** FAO và WHO.

Tên nguyên tố	As	Cd	Hg	Cu	Pb	Zn	B	Sn
Mức giới hạn (mg/kg)	0.2	0,02	0.005	5.0	0.5 ÷1.0	10	1.8	200

1. **Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong rau bắp cải sau khi xử lý thống kê.**

Tên ngtố / Địa danh	Zn	Cu	Mn	Pb	Cd
Gia Lâm	3.48 ±0.07	0.24 ±0.02	4.36 ±0.06	1.98 ±0.06	0.28 ±0.03
Từ Liêm	3.25 ±0,19	0.24 ±0.03	0.31 ±0.08	2.10 ±0.06	0.77 ±0.06
Gia Lương	3.29 ±0,03	1.15 ±0.05	1.16 ±0.05	1.43 ±0.06	0.25 ±0.03

Đồ thị biểu diễn hàm lượng kim loại trong rau bắp cải -

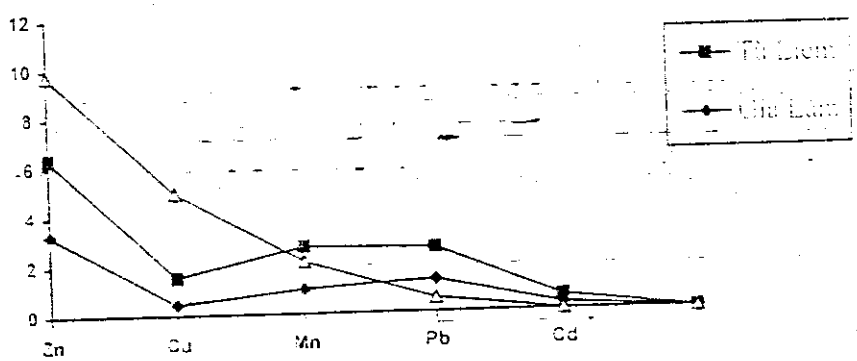


Từ đồ thị ta thấy hàm lượng Zn, Cu trong rau bắp cải ở cả 3 vùng đều dưới mức quy định cho phép. Nhưng hàm lượng Pb và Cd ở cả 3 vùng đều vượt mức giới hạn cho phép, trong đó hàm lượng Pb trong mẫu rau cải ở Văn Đức - Gia Lâm là lớn nhất = 1.976mg/ kg.

2. **Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong cà rốt sau khi xử lý thống kê.**

Tên ngtố / Địa danh	Zn	Cu	Mn	Pb	Cd
Gia Lâm	3.27 ±0.06	0.44 ±0.05	1.02 ±0.07	1.33 ±0.06	0.26 ±0.01
Từ Liêm	3.08 ±0.07	1.10 ±0.05	1.70 ±0.05	1.28 ±0.05	0.33 ±0.05

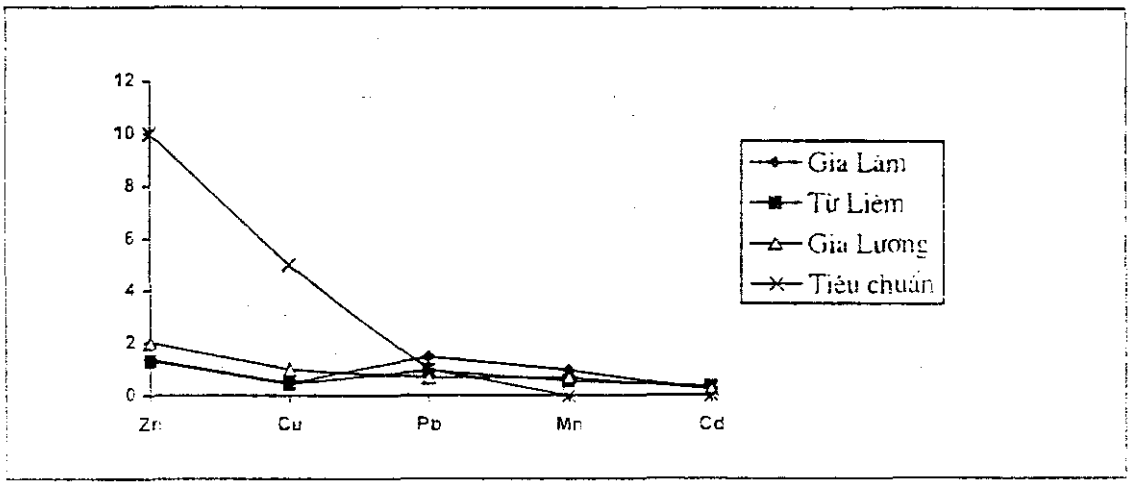
Đồ thị biểu diễn hàm lượng kimloại nặng trong cà rốt.



Từ số liệu thu được chúng tôi nhận thấy rằng hàm lượng Zn và Cu trong cả hai mẫu cà rốt trên địa bàn Hà Nội đều đạt dưới mức quy định của FAO và WHO song hàm lượng Pb trong cà rốt ở Từ Liêm vẫn vượt [illegible] hàm lượng Cd trong cả mẫu đều vượt quá cao gấp 10 lần so với [illegible] cho phép.

3. Kết quả phân tích hàm lượng kim loạI trong cà chua sau khi xử lí thống kê thu được kết quả như sau:

Tên ngtố / Địa danh	Zn	Cu	Mn	Pb	Cd
Gia Lâm	1.39 ±0.08	0.48 ±0.07	1.48 ±0.08	0.97 ±0.04	0.23 ±0.02
Từ Liêm	1.31 ±0.07	0.44 ±0.07	0.96 ±0.07	0.56 +0.02	0.37 ±0.03
Gia Lương	2.01 ±0.03	0.99 ±0.06	0.68 ±0.02	0.70 ±0.07	0.25 ±0.01



Đồ thị biểu diễn hàm lượng kim loại trong cà chua trên 3 địa bàn so với tiêu chuẩn quốc tế.

Từ đồ thị chúng tôi nhận thấy hàm lượng Zn và Cu trong cả 3mẫu đạt dưới mức quy định. Tuy nhiên hàm lượng Pb vẫn cao là trong mẫu cà chua ở Văn Đức. Hàm lượng Cd vẫn vượt quá nhiều so với quy định của PAO và WHO

4. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong rau xu hào ở Gia Lương

Tên ngtố / Địa danh	Zn	Cu	Mn	Pb	Cd
Gia Lương	2.44 ±0.06	0.75 ±0.66	1.62 ±0.06	1.44± 0.08	0.11 ±0.02

5. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại nặng trong một số mẫu đất và mẫu nước.

Để xét ảnh hưởng của môi trường, đến hàm lượng xi măng trong cây trồng chúng ta đã tiến hành phân tích hàm lượng kim loại này trong một số mẫu số và đất nước địa bàn trên diện tích và nước tưới các loại rau đã phân tích.

- Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong mẫu nước tưới ở Gia lương.

Loại mẫu	PH	Zn	Cu	Mn	Pb	Cd
Nước bắp cải cà chua	6.63 ± 0.06	0.09 ±0.01	0.02 ± 0.00	0.12 ± 0.02	0.11 ± 0.02	0.02 ±0.01
Nước tưới xu hào Gia lương	6.59 ± 0.05	0.08 ±0.04	0.01 ± 0.00	0.1 ± 0.01	0.1 ± 0.01	0.02 ±0.01
Nước vân Đức		0.16 ±0.01	0.03 ±0.02	0.04 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.03 ±0.00

- Kết quả phân tích hàm lượng kim loại nặng trong mẫu đất ở Gia lương.

Loại mẫu	Cn	Cu	Mn	Pb	Cd
Đất chồng cà chua	5.03 ± 0.08	3.96 ± 0.09	9.88 ± 0.09	3.35 ± 0.09	0.02
Đất Chồng bắp cải	14.65 ± 0.01	8.46 ± 0.09	15.1 ± 0.01	5.35 ± 0.08	0.23 ± 0.030

Kết luận:

Từ kết quả phân tích trên, đối chiếu với kết quả phân tích hàm lượng kim loại nặng trong các loại rau chúng tôi nhận thấy có sự tương quan chặt chẽ giữa hàm lượng kim loại trong môi trường và hàm lượng của chúng trong các loại rau tương ứng. Điều đó khẳng định môi trường đất nước có ảnh hưởng tới hàm lượng đa số các kim loại trong cây trồng.

V. KẾT LUẬN:

1- Có sự tương quan chặt chẽ giữa hàm lượng các kim loại nặng: Zn; Cu; Mn; Pb; Cd, trong môi trường đất nước và hàm lượng của chúng trong các kim loại rau tương ứng. Điều đó khẳng định môi trường đất nước có ảnh hưởng tới hàm lượng các kim loại nặng trong nông sản.

2- Hàm lượng các kim loại: Zn; Cu; Mn, trong một số loại rau: Cà chua, bắp cải, cà rốt, xu hào, điều đạt dưới nước qui định của FAO đặc biệt là hàm lượng Pb và Cd trong các loại rau đã phân tích đều vượt quá mức qui định của FAO và WHO. Hai kim loại này có độc tính rất cao đối với người và động vật, ảnh hưởng không nhỏ tới sức khỏe cộng đồng, vì vậy cần có sự quan tâm thích đáng của các cơ quan, ban ngành và mọi người trong xã hội. Có biện pháp sử lý chất thải công nghiệp chặt chẽ thải sinh hoạt để môi trường của chúng ta không có nhiễm nhất là ô nhiễm kim loại nặng.

Các khu vực trồng rau tránh nơi gần đường giao thông các nhà máy công nghiệp, nhà máy hoá chất

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1.An toàn thực phẩm-Bộ y tế 2000

2.Quy định tạm thời tiêu chuẩn chất lượng rau sạch-1996 .

Sở KHCN_MT_Hà Nội

3.Phạm luận. Trần Tứ Hiếu

Cơ sở lý thuyết phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử - Đại học tổng hợp Hà Nội 1987.

4.Đặng Kim Chi

Hoá học môi trường .NXB KHKT. Hà Nội

5.Hồ Viet Quý

Các phương pháp phân tích hiện đại và ứng dụng trong hoá học. ĐHQG Hà Nội1998

6. Ency clopedia of industrial chemical analysis .Vol.8-1985

Stanley E.Manathan.Fundamentas of Environment chemistry.Publisher Lewis .Lon don-Tokyo.1993.

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG CỦA CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT ANION VỚI THUỐC THỬ FUCSIN BAZƠTRONG PHA HỮU CƠ LÀ 1,2 - DICLOÊTAN

STUDY ON THE REACTION BETWEEN ANIONIC SURFACTANTS AND FUCSIN BASIC REAGENT

Trần Thị Hồng Viện Hoá học các hợp chất thiên nhiên

Trần Tứ Hiếu Đại học Khoa học tự nhiên - ĐHQG Hà nội

Ngô Huy Du Viện Hoá học công nghiệp

SUMMARY

The results showed that this reagent can be used to quantitative analysis linear alkylbenzen sulfonic acid (LAS) by spectrometric method at pH=3, the optimal proportion of LAS to fucsin basic were 1:4. The maximum absorption wave of 1,2 - dicloetan extraction achieved at 539 nm.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trên thế giới, vào những năm 1950. dodexylbenzensunfonic axit (DBSA) là loại chất HĐBM anion có cấu tạo nhánh ở mạch ankyl được nghiên cứu và đưa vào sử dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất các chất tẩy rửa, chúng khó bị phân huỷ sinh học nên gây ô nhiễm các nguồn nước ao hồ, sông ngòi, ...vv [10]. Vì vậy, Mỹ và các nước châu Âu đã giảm dần và đi đến không sử dụng những chất hoạt động anion có cấu tạo nhánh ở mạch ankyl để sản xuất các chất tẩy rửa tổng hợp. Thay vào đó, người ta nghiên cứu và đưa vào sử dụng những ankylbenzensunfonat có gốc ankyl mạch thẳng (linear alkyl benzene sunfonat - LAS). Năm 1962, Cộng hoà Liên bang Đức qui định các chất HĐBM anion sử dụng trong công nghiệp phải có khả năng phân huỷ sinh học đạt 80% [11]. Năm 1973, Cộng đồng châu Âu qui định độ phân huỷ sinh học đối với chất HĐBM đưa vào sử dụng phải từ 80% trở lên. Ở nước ta, Bộ Công nghiệp và Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường đã có thông tư ngày 28/2/1997 hướng dẫn thi hành chỉ thị của Thủ tướng Chính phủ về việc không sử dụng DBSA trong công nghiệp sản xuất chất tẩy rửa tổng hợp kể từ ngày 01/01/1998 [4].

Cấu trúc của chất HĐBM anion LAS có cả ion sulfonat và mạch alkyl dài trong phân tử [6-8]. Chúng có khả năng làm giảm sức căng bề mặt và hình thành các hạt mixen. Chính vì vậy, LAS được sử dụng rộng rãi không chỉ trong công nghiệp tẩy rửa mà còn trong các ngành dệt, mỹ phẩm, thực phẩm, công nghiệp da, khai khoáng[5]. LAS được dùng trực tiếp trong nước và do vậy được thải vào nước thải công nghiệp cũng như nước thải sinh hoạt và đi vào nguồn nước tự nhiên. Sự có mặt của các chất HĐBM gây ra sự rối loạn cân bằng sinh thái. Các chất HĐBM có ảnh hưởng độc đến các sinh vật dưới nước do sự tác động qua lại với các màng sinh vật [9].

Việc xác định LAS nhằm đánh giá hàm lượng chất HĐBM anion trong môi trường nước, làm cơ sở dữ liệu cho việc nghiên cứu xử lý các nguồn nước khác nhau một cách hiệu quả nhất là vấn đề cần được quan tâm. Dưới đây, chúng tôi nghiên cứu phản ứng của LAS với thuốc thử fucsin bazơ chiết trong pha hữu cơ là 1,2 -

dicloêtan, nhằm tìm phương pháp mới để xác định hàm lượng chất HĐBM anion trong môi trường nước.

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Dụng cụ, hoá chất :

1.1. Dụng cụ :

- Phễu chiết 125 ml
- Bình định mức 25 ml
- Pipet các loại
- Các dụng cụ thuỷ tinh khác
- Máy đo pH
- Máy đo quang JASCO V-530 UV/VIS

1.2. Hoá chất :

- 1,2 - dicloêtan
- Dung dịch chuẩn LAS 2,5 mg/l
- Dung dịch fucsin bazơ 30 mg/l
- Các dung dịch đệm pH = 1;2;3;4;5;6

2. Phương pháp nghiên cứu :

- Khảo sát độ hấp thụ ánh sáng của thuốc thử fucsin bazơ ở các pH khác nhau.

- Sử dụng phương pháp cố định một thành phần [1] để khảo sát lượng thuốc thử fucsin bazơ tối ưu đưa vào phản ứng.

- Khảo sát phổ hấp thụ của hợp chất liên hợp ion (RnXm) tạo thành do phản ứng của cation fucsin bazơ (R^+) với chất hoạt động bề mặt anion (X^-) được chiết với 1,2 - dicloêtan để tìm bước sóng hấp thụ cực đại.

$$(n R^+ + m X^- \rightarrow RnXm)$$

- Khảo sát sự phụ thuộc của mật độ quang của lớp chiết 1,2 - dicloêtan vào nồng độ LAS ở bước sóng hấp thụ cực đại tìm được (xây dựng đường chuẩn LAS - fucsin bazơ).

- Dùng phương pháp đường chuẩn [1] để xác định hàm lượng LAS trong một số mẫu nước.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát độ hấp thụ ánh sáng của fucsin bazơ ở các pH khác nhau :

Lấy 3ml dung dịch fucsin bazơ vào dãy phễu chiết, mỗi phễu có 5ml dung dịch đệm pH = 1; 2; 3; 4; 5; 6 tương ứng với các phễu thứ 1; 2; 3; 4; 5; 6. Thêm nước cất tới 25ml. Thêm cẩn thận 6ml 1,2 - dicloêtan, lắc kỹ trong 30 giây và để tách pha. Rút lớp chiết pha hữu cơ vào bình định mức 25ml. Tiến hành chiết lại 2 lần, mỗi lần với 6 ml 1,2 - dicloêtan. Thêm 1,2 - dicloêtan tới vạch và lắc trộn đều. Đo mật độ quang (A) của dung dịch thuốc thử fucsin bazơ tại bước sóng tương ứng với bước sóng hấp thụ cực đại của liên hợp ion LAS - fucsin bazơ ở các pH khác nhau.

Bảng 1: Sự phụ thuộc của A vào pH của dung dịch

pH	1	2	3	4	5	6
A_{537nm}	0,0560	0,1592	0,0447	0,0473	0,0489	0,0460

Các giá trị ghi trong bảng 1, chúng tôi lựa chọn giá trị pH = 3 để thực hiện phản ứng vì ở pH đó fucsin bazơ hấp thụ quang rất ít nên có thể loại trừ được ảnh

hưởng của thuốc thử dư.

2. Khảo sát lượng fucsin bazơ :

Chuẩn bị một dãy dung dịch có nồng độ thuốc thử thay đổi, còn tất cả các cấu tử khác đều như nhau, tiến hành thí nghiệm như mục 1. Kết quả trình bày trên bảng 2.

Bảng 2: Sự phụ thuộc của A vào lượng thuốc thử fucsin bazơ

TT	1	2	3	4	5	6
Tỉ lệ tính theo mg LAS/ fusin bazơ	1/ 2,4	1/ 3,6	1/ 4,8	1/ 6	1/ 7,2	1/ 8,4
A_{537nm}	0,2332	0,2346	0,2347	0,2349	0,2348	0,2350

Từ số liệu ghi trên cho thấy, lượng thuốc thử tối ưu (tính theo mg) đưa vào phản ứng LAS : fucsin bazơ là 1 : 4.

3. Khảo sát phổ hấp thụ của LAS - Fucsin bazơ:

Chuẩn bị một dãy dung dịch chuẩn bằng cách lấy vào dãy phễu chiết những lượng dung dịch chuẩn LAS như sau:

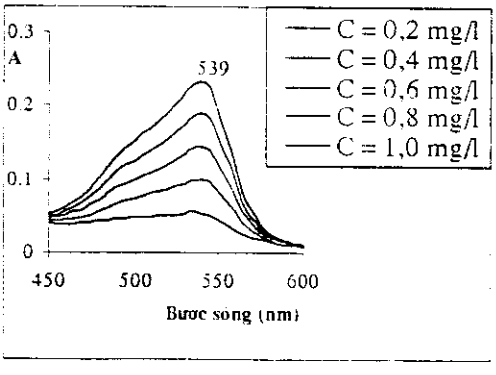
TT	1	2	3	4	5	6
Dung dịch chuẩn LAS 2,5mg/l (ml)	0	2	4	6	8	10

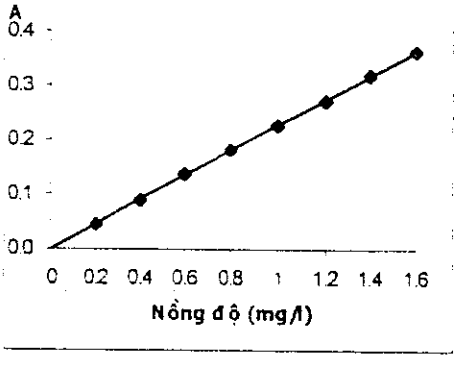
Thêm vào mỗi phễu chiết 5ml dung dịch đệm pH = 3, pha loãng bằng nước cất đến thể tích 25 ml. Cho tiếp 3ml fucsin bazơ vào mỗi phễu chiết và lắc trộn. Cẩn thận cho tiếp 6ml 1,2 - dicloêtan, lắc kỹ trong 30 giây, mở thông hơi và để tách pha. Tách lớp chiết 1.2 - dicloêtan. Tiến hành chiết lại 2 lần, mỗi lần với 6 ml dung môi. Toàn bộ dịch chiết gộp vào bình định mức 25ml, thêm 1,2 - dicloêtan tới vạch và lắc trộn. Phổ hấp thụ của dãy dung dịch được trình bày trên hình 1.

Từ phổ hấp thụ của các dung dịch chuẩn LAS - Fucsin bazơ ta thấy, bước sóng hấp thụ cực đại của lớp chiết 1,2 - dicloêtan là 539 nm.

4. Xây dựng đường chuẩn LAS - fucsin bazơ :

Đường chuẩn LAS - fucsin bazơ (hình 2) được xây dựng bằng cách ghi mật độ quang của dãy dung dịch chuẩn được chuẩn bị tương tự như đã trình bày trong mục 3 ở bước sóng 539 nm, dung dịch so sánh là dung dịch không có LAS.





Hình 1: Phổ hấp thụ của LAS - fucsin bazơ Hình 2: Đường chuẩn LAS - fucsin bazơ

Đường chuẩn nhận được là đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ quang vào nồng độ LAS tuân theo định luật Bia, và do đó có thể xác định hàm lượng LAS trong các mẫu bằng phương pháp đường chuẩn.

5. Phân tích mẫu

Tiến hành phân tích các mẫu nước theo quy trình nêu trên và so sánh với kết quả phân tích bằng phương pháp theo TCVN[3]. Dùng sai số tương đối để so sánh sự sai khác giữa 2 kết quả đo [2]:

Bảng 3: Kết quả phân tích chất HĐBM anion trong nước thải.

Mẫu nước	Kết quả phân tích hàm lượng LAS (mg/l)		Sai khác giữa 2 kết quả đo (δ%)
	Theo quy trình mới	Theo TCVN	
Hồ Thiền Quang	0,372	0,368	1,1
Hồ Ba mẫu	0,427	0,434	1,6
Hồ Bảy mẫu	0,492	0,483	1,9
Hồ Kim Liên	2,743	2,706	1,4
Hồ cạnh Trường Y	0,325	0,319	1,9
Sông Tô Lịch	3,953	4,026	1,8

Kết quả trên bảng 3 cho thấy, sự sai lệch kết quả phân tích theo quy trình mới và theo TCVN là không đáng kể. Điều đó chứng tỏ có thể dùng fucsin bazơ để định lượng LAS bằng phương pháp phân tích trắc quang.

IV. KẾT LUẬN

Đã tiến hành nghiên cứu phản ứng của LAS với fucsin bazơ. Kết quả cho thấy, có thể dùng thuốc thử fucsin bazơ để định lượng LAS bằng phương pháp phân tích trắc quang tại pH=3, tỉ lệ tối ưu giữa LAS - fucsin bazơ là 1 - 4, độ hấp thụ cực đại của hợp chất màu khi chiết với 1,2 - dicloêtan đạt được ở bước sóng 539 nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Trần Tứ Hiếu. Phân tích trắc quang. Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà nội. Hà nội, 1997.

[2] Lê Đức Ngọc. Xử lý số liệu và kế hoạch hoá thực nghiệm. Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà nội. Hà nội, 1998.

[3] TCVN 6336 – 1998. Phương pháp thử chất hoạt động bề mặt metylen xanh. Hà nội, 1998.

[4] Thông tư số 01 TT/CN - KCM ngày 28/2/1997. Hướng dẫn thi hành chỉ thị của Thủ tướng chính phủ v/v đình chỉ sản xuất, sử dụng DBSA trong công nghiệp sản xuất chất tẩy rửa tổng hợp. Bộ Công nghiệp và Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường.

[5] Carla Vogt, Katja Heinig, Barbara Langer, Jurgen Mattusch, Gerhard Wener. Determination of linear alkylbenzenesunfonates by high-performance liquid chromatography and capiiary zone electrophoresis. Fresenius Journal of Analytical Chemistry.352, 1995, p. 508 - 514.

[6] D. C. Mcavoy, W. S. Eckhoff and R. A. Rapaport. Fate of linear alkylbenzenesunfonate in the environment. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 12, 1993, p. 977 - 987.

[7] Eduardo González - Mazo, Maarten Honing and Damia Barceló. Abelardo Gómez - Para. Monitoring long-chain intermediate products from the degradation of linear alkylbenzenesunfonates in the marine environment by solid-phase extraction followed by liquid chromatography/ lonspray mass spectrometry. Enviromental Science & Technology, vol. 31, no. 2, 1997, p. 504 - 510.

[8] E. Gonzáles - Mazo, A. Gómez - Parra. Monitoring anionic surfactants (LAS) and their intermediate degradation products in the marine environment. Trends in analytical chemistry, vol. 15, no. 8, 1996, p. 375 - 380.

[9] James F. Fairchild, F. James Dwyer, Thomas W. La Point, Susan A. Burch and Christopher G. Ingersoll. Evaluation of a laboratory-generated nocc for linear alkylbenzenesunfonate in outdoor experimental streams. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 12, 1993, p. 1763 - 1775.

[10] H. Hellmann, Koblenz. Konzentration von Tensiden in Oberflachengewassern. Tenside Surf. Det., 27 - 1990, p. 318 - 323.

[11] F. Malz, Essen. Tenside und Gewasserschutz. Tenside Surfactants Detergents, 24 - 1987, p. 354 - 360.

VỀ MỨC ĐỘ NHIỄM KHÁNG SINH, GLUCOCORTICOID TRONG THỊT GIA CẦM, GIA SÚC, THỦY SẢN PHÂN TÍCH TẠI TRUNG TÂM PHÂN TÍCH THÍ NGHIỆM-TP HỒ CHÍ MINH

LEVEL OF RESIDUES OF ANTIBIOTICS, GLUCOCORTICOID IN MEAT OF POULTRY, LIVESTOCK, AND AQUATIC FOODS ANALYZED AT THE CENTER OF ANALYTICAL SERVICES AND EXPERIMENTATION OF HO CHI MINH CITY

Chu Pham Ngoc Sơn[a], Phạm Thị Auạnh[a], Chu Văn Hải[a], Nguyễn Lâm Kiều Diễm[a], Nguyễn Thị Vân Hải[b]

a Trung tâm phân tích thí nghiệm, 2 Nguyễn Văn Thủ, Q 1, TP. Hồ Chí Minh

b Trường đại học sư phạm Cần Thơ

SUMMARY:

Antibiotic, glucocorticoid residues in meat of poultry, livestock and aquatic foods were analyzed by SPE-HPLC/UV. The level of contamination was estimated during the period 1997- June 2000

TÓM TẮT:

Phương pháp SPE-HPLC/ đầu dò UV được sử dụng để định lượng dư lượng kháng sinh, glucocorticoid trong thịt gia cầm, gia súc, thủy sản. Mức độ nhiễm được xem xét trong khoảng 1997- tháng 6/2000.

I. MỞ ĐẦU

Dư lượng kháng sinh , glucocorticoid trong thịt gia cầm, gia súc, thủy sản do gia cầm, gia súc, thủy sản được nuôi thức ăn có chứa các hoá chất trên tuy không gây hại cấp tính nhưng nếu sử dụng lâu dài, thịt có tồn dư kháng sinh sẽ ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Một số phương pháp đã được sử dụng để xác định các dư lượng này như phương pháp trích lỏng- lỏng hoặc dùng cột SCX trong Food Analysis by HPLC [1]. Tại TTDVPT, chúng tôi đã sử dụng phương pháp SPE-HPLC/UV để xác định dư lượng kháng sinh, glucocorticoid [2]. trong thịt gia cầm, gia súc, thủy sản.

II. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

II.1. PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG:

Mẫu được xay nhuyễn và ly trích với MeOH PA đã kiểm tra không bị nhiễm các hoá chất trên. Dung dịch được pha loãng với nước cất hai lần và cho từ từ qua cột SPE C_{18} của hãng Accubond (3ml/ phút) đã được thích nghi hoá với MeOH, MeOH- H_2O. rửa giải bằng MeOH, đuổi khô bằng khí N_2, định mức lại chính xác bằng MeOH và định lượng bằng phương pháp HPLC với đầu dò UV.

II.2. HIỆU SUẤT THU HỒI:

Sau khi cho một lượng nhất định hỗn hợp chất chuẩn kháng sinh hoặc cả glucocorticoid vào mẫu đã xác định không có kháng sinh hoặc glucocorticoid và để qua đêm trong tủ lạnh, chúng tôi mang phân tích để đánh giá hiệu suất ly trích, kết quả như sau:

No	Cấu tử	Nồng độ (ppm)	% Recovery TB, N=6	% RSD	LOQ (ppb)
1	*Chlortetracyclin (Chlortetra)*	9 ; 4.5 ; 3	80 ± 1	*1.1*	*8.4*
2	*Chloramphenicol (Chloram)*	12; 6 ; 4	79±1	*1.1*	*7.2*
3	*Furazolidon (Furazo)*	3.2 ; 4.8 ; 9.6	80 ± 1	*1.5*	*5.4*
4	*Oxytetracyclin (Oxytetra)*	0.8; 1.6; 3.2	85 ± 1	*1.1*	*1.2*
5	*Tetracyclin*	1.8 ; 2.7 ; 5.4	82 ± 2	*2.0*	*0.3*
6	*Ampicillin*	18; 9; 6	85 ± 1	*1.4*	*1.8*
7	*Tiamulin*	20.4;10.2; 6.8	81 ± 2	*1.8*	*3.2*
8	*Enrofloxacin*	24; 12; 8	81.3 ± 0.8	*2.1*	*9.5*
9	*Norfloxacin*	26; 13; 8.6	82 ± 1	*1.9*	*10.5*
10	*Dexamethason (Dexa)*	0.8; 1.6; 3.2	88 ± 1	*1.2*	*0.5*
11	*Dexamethason Acetat (Dexa Acetat)*	0.93; 1.4; 2.8	85 ± 1	*1.1*	*0.2*
12	*Dexamethason Phosphat Na (Dexa phosphat Na)*	0.6; 1.2; 2.4	84 ± 1	*1.2*	*0.9*

(Khoảng tin cậy được tính trên căn bản p= 0.95)

II.3. KẾT QUẢ ĐO ĐƯỢC :

II.3.1. NĂM 1997 [3]

DƯ LƯỢNG ĐO ĐƯỢC TRÊN THỊT, GAN GÀ

Loại mẫu / Loại hoá chất	Thịt gà			Gan gà		
	Số mẫu phân tích	*Số mẫu bị nhiễm*	*Mức bị nhiễm(ppm)*	*Số mẫu phân tích*	*Số mẫu bị nhiễm*	*Mức bị nhiễm(ppm)*
Tetracyclin	13	8	**0.04-3.8**	7	3	**4.5-7.9**
Ampicillin	4	4	**0.2-125**	4	3	**0.6-122.1**
Chloramphenicol	3	3	**7.5-153**	1	1	**24.2**

II.3.2. NăM 1998-1999: DƯ LƯợNG ĐO TRêN TôM, Cá, THịT Gà, HEO, Bò

Loại mẫu	Loại hoá chất				
	Tetracyclin	*Oxytetracyclin*	*Chloram*	*Chlortetra*	*Furazo*

Tôm	Số mẫu phân tích	21	24	7		14	14
	Số mẫu bị nhiễm	4	9	1		0	2
	Mức bị nhiễm(ppm)	**0.01-0.1**	**0.01-0.2**	**0.3**		**0**	**0.01-0.02**
Cá	Số mẫu phân tích	24	23	22		28	23
	Số mẫu bị nhiễm	1	0	3		2	0
	Mức bị nhiễm(ppm)	**0.04**	**0**	**0.03-0.5**		**8.3-9.4**	**0**
Thịt gà	Số mẫu phân tích	1	8	7		8	
	Số mẫu bị nhiễm	1	2	3		0	
	Mức bị nhiễm(ppm)	**0.4**	**0.8-1.8**	**17.6-42**		**0**	
		Norfloxacin	*Enrofloxacin*	*Tiamu-lin*	*Dexa*	*Dexa Acetat*	*Dexa Phosphat Na*
Thịt gà	Số mẫu phân tích	7	7	8	9	9	1
	Số mẫu bị nhiễm	1	2	2	1	6	0
	Mức bị nhiễm(ppm)	**104**	**0.05-84**	**16.1-31.2**	**0.03**	**0.03-0.1**	**0**
Thịt heo	Số mẫu phân tích				8	8	9
	Số mẫu bị nhiễm				1	1	4
	Mức bị nhiễm(ppm)				**0.06**	**0.018-0.063**	**0.014-0.408**
Thịt bò	Số mẫu phân tích				5	5	7
	Số mẫu bị nhiễm				1	3	6
	Mức bị nhiễm(ppm)				**0.03**	**0.03-0.182**	**0.04-0.428**

II.3.3. Tháng1- tháng 6/ 2000: DƯ LƯỢNG ĐO TRÊN TÔM, CÁ, THỊT GÀ, THỊT BÒ

Loại mẫu		Loại hoá chất					
		Tetracyclin	*Oxytetra*	*Chloram*	*Chlortetra*	*Furazo*	*Dexa*
Tôm	Số mẫu phân tích	1	3	1	1	1	
	Số mẫu bị nhiễm	0	3	0	0	0	
	Mức bị nhiễm(ppm)	**0**	**0.3-0.6**	**0**	**0**	**0**	
Cá	Số mẫu phân tích	12	14	13	12	13	
	Số mẫu bị nhiễm	0	1	2	0	0	
	Mức bị nhiễm(ppm)	**0**	**0.2**	**0.04-0.08**	**0**	**0**	
Thịt gà	Số mẫu phân tích						1

	Số mẫu bị nhiễm					1
	Mức bị nhiễm(ppm)					**0.01**
Thịt bò	Số mẫu phân tích					2
	Số mẫu bị nhiễm					2
	Mức bị nhiễm(ppm)					**0.03-0.04**

II.4. NHẬN XÉT:

Năm 1997, qua phân tích 32 mẫu thịt và gan gà, đã phát hiện 23 mẫu có dư lượng kháng sinh (chiếm tỉ lệ 71.87%) [3]. Dư lượng Ampicillin và Chloramphenicol cao nhất với tỉ lệ số mẫu thịt bị nhiễm 100%, tỉ lệ gan bị nhiễm 80%, dư lượng Ampicillin cao nhất ở gan (122 ppm).

Năm 1998-1999, chúng tôi đã phân tích các mẫu tôm, cá, thịt gà, thịt heo, thịt bò và phát hiện ngoài các kháng sinh Tetracyclin, Oxytetracyclin, Chloramphenicol, Chlortetracyclin, Furazolidon, Norfloxacin, Enrofloxacin, Tiamulin được sử dụng, còn thấy một số Glucocorticoid là Dexamethason, các dẫn xuất Acetat và Natri phosphat mà nhà chăn nuôi còn cho thêm vào thức ăn để gia súc, gia cầm giữ nước, vỗ béo giả tạo nhằm có thêm lợi nhuận phi pháp.

Đối với tôm, cá, mức độ nhiễm nhìn chung là nhẹ, cá biệt có 2 mẫu tôm nhiễm Tetracyclin và Oxytetracyclin, 1 mẫu nhiễm vừa Oxytetracyclin vừa Furazolidon, 1 mẫu vừa nhiễm Tetracyclin vừa Furazolidon.

Về thịt gà, mức nhiễm kháng sinh có giảm so với năm 1997, tuy nhiên dư lượng Chloramphenicol vẫn còn cao (17.6- 42 ppm). Ngoài ra dư lượng Norfloxacin (104ppm), Enrofloxacin (0.05- 84 ppm), Tiamulin (16.1- 31.2 ppm) tương đối cũng đáng kể.

Các phân tích cũng cho thấy thịt gà, bò, heo đều bị nhiễm Dexamethason và dẫn xuất cũng khá nhiều, *vượt khá xa tiêu chuẩn cho phép của Bộ Y Tế Việt Nam* [4], (từ 14 ppb – 428 ppb trong khi tiêu chuẩn cho phép là 0.5 ppb trong thịt và 2.5 ppb trong gan).

6 tháng đầu năm 2000, các mẫu phân tích ở TTDVPTTN cho thấy tỉ lệ nhiễm kháng sinh trong thủy sản, đặc biệt trong cá giảm khá nhiều so với năm 1999 (2/63 mẫu bị nhiễm nhẹ trong đó có 1 mẫu nhiễm cả Oxytetracyclin và Chloramphenicol). Tuy nhiên trong thịt gà, bò, heo vẫn phát hiện có dư lượng Dexamethason, mặc dù mức nhiễm có giảm đi đáng kể.

III. KẾT LUẬN

Nhìn chung, *mức độ nhiễm dư lượng kháng sinh trong thủy sản tương đối thấp, nhưng không nhỏ trong thịt gia súc, gia cầm*. Tuy nhiên theo dõi sự kiện này từ 1997 đến 2000 trên các mẫu thịt gia súc, gia cầm phân tích tại Trung Tâm Phân Tích Thí Nghiệm TP. Hồ Chí Minh, chúng tôi thấy *mức độ nhiễm có giảm đáng kể, có thể do các nhà chăn nuôi ngày càng có ý thức về tầm lợi hại của việc dùng các hoá chất trên. Về mức độ nhiễm Glucocorticoid cần theo dõi thêm.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Leo M.L.NOLLET, **Food Analysis by HPLC**, 457- 498, 1992, Marcel Dekker,NewYork,N.Y., Mỹ.
2. Nguyễn Thị Vân HảI, Phạm Thị áNH, Chu Phạm Ngọc SƠN, **Tuyển tập các công trình hội nghị khoa học và công nghệ hoá hữu cơ**, trang 256, Qui Nhơn 09- 11/ 9/ 99
3. Lã Văn KíNH, Phạm Thị áNH, Vương Nam TRUNG, Nguyễn Hoài HƯƠNG, **Tạp chí khoa học, công nghệ, thực phẩm**, trang 491, số 11/ 1997
4. **Danh mục tiêu chuẩn vệ sinh đối với lương thực thực phẩm**, trang 67, Bộ Y Tế ,1998
5. E. Merck,Application Note, EN 880036, **extraction of organochlorine pesticides** from soil, 1988, Đức.

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NƯỚC TRONG CHẤT "O"BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KARLFISCHER

DETERMINE OF WATER OF CONCENTRATED ACID BY KARL FISCHER TITRATION METHOD

Ks Nguyễn Ngọc Cầm, TS Phạm Huy Quỳnh, CN Hoàng Anh Tuấn
Viện kỹ thuật PK –KQ

Abstract:

The Karl Fischer titrations have been applied to determine water of concentrated acid. The large surplus of aromatic amines were used as buffers for titrations. The Karl Fischer titration method could determine directly the water ofconcentrated acid to precision and accuracy. The errors of titrations approximately be 1%. And results of Karl Fischer method not be difference from the traditional titrations

Tóm tắt:*Phương pháp định phân Karl Fischer xác định hàm lượng nước được áp dụng để định phân hàm lượng nước môi trường axit đậm đặc, bằng cách sử dụng một lượng dư lớn các bazơ là amin vòng thơm làm chất đệm. Các phép định phân KF cho phép xác định trực tiếp hàm lượng nước cho kết quả có độ chính xác và độ lặp lại cao, dung sai giữa các phép đo là 1% và sai lệch giữa phương pháp KF và phương pháp truyền thống trong khoảng cho phép.*

1-GIỚI THIỆU:

Chất oxy hóa của nhiên liệu tên lửa lỏng(chất "O") là hỗn hợp $HNO_3.N_2O_4$ đậm đặc. Chất lượng của chất "O" được đánh giá qua các chỉ tiêu. Trong đó, hàm lượng nước đóng một vai trò quan trọng. Khi lượng nước trong chất "O" cao sẽ làm giảm chất lượng nhiên liệu, tăng tốc độ ăn mòn thùng chứa, thiết bị. Từ trước đến nay, hàm lượng nước trong chất "O" chỉ được xác định một cách gián tiếp bằng cách tra bảng khi biết tỷ trọng hoặc thế điện động của chất "O" và hàm lượng N_2O_4.Phương pháp này chỉ xác định được khi hàm lượng nước trong chất "O" từ 0-5%. Phương pháp chuẩn độ Karl Fisher có sử dụng một số chất đệm đặc biệt cho phép xác định trực tiếp hàm lượng nước có độ chính xác và độ tin cậy cao.

2-Phương pháp Karl Fischer xác định hàm lượng ẩm.

2.1-Cơ sở nguyên tắc.

$$CH_3OH + SO_2 + RN\ (RNH)\ SO_3CH_3$$

$$H_2O + I_2 + 2RN + (RNH)SO_3CH_3 \rightarrow (RNH)SO_4CH_3 + 2(RNH)I$$

RN: Bazơ

Sunfuadioxit phản ứng với ancol tạo este và được trung hòa bằng bazơ. Anion sunforo là thành phần hoạt động có sẵn trong chất chuẩn karlfisher (KF). Trongquá trình chuẩn độ, khi có mặt nước diễn ra phản ứng oxy hoá của SO_3CH_3 thành SO_4CH_3 bằng chất khử iot.

2.2-Cơ sở hóa học

Để phản ứng định phân diễn ra nhanh và tỷ lượng, các điều kiện của phản ứng cần phải được duy trì ổn định trong một quá trình phản ứng. Các yếu tố chính

ảnh hưởng đến phản ứng định phân KF là môi trường phản ứng và khoảng pH tiến hành phản ứng.

2.2.1- Môi trường phản ứng.

Dung môi hoặc hỗn hợp dung môi sử dụng phải đảm bảo các điều kiện.

-Duy trì ổn định hệ số tỷ lượng của phản ứng.

-Hòa tan tốt mẫu và sản phẩm của phản ứng.

-Cho phép chỉ thị điểm cuối

Chỉ có một số ít dung môi thoả mãn tất cả các yêu cầu trên. Trong môi trường khan, metanol là tối ưu nhất, phản ứng KF diễn ra nhanh và tỷ lượng trong metanol, hầu hết các chất dễ dàng tan trong nó và có thể quan sát điểm tương đương . Trong tất cả các trường hợp sử dụng các dung môi khác cho phản ứng KF, metanol ít nhất phải chiếm 25% tuỳ thuộc vào các ứng dụng khác nhau các dung môi khác được sử dụng cho phản ứng KF như:

* 1-Propanol và các chất ancol khác : có khả năng hoà tan tốt các chất hữu cơ mạch chuỗi dài

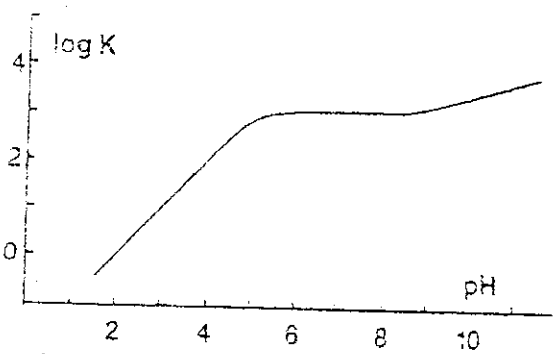
* Etylen glycol monoetyleste

*Cloroform : sử dụng hoà tan các chất béo

*Formamide : Làm tăng khả năng hoà tan của các chất phân cực cao.

2.2.2- Ảnh hưởng của pH .

Phản ứng KF diễn ra trong khoảng pH tối ưu là 5-7, khi đó phản ứng diễn ra nhanh và tỷ lượng. Tại giá trị pH cao sẽ làm giảm khả năng phản ứng của iôt . có thể quan sát thấy bằng sự lặp lại điểm cuối. Trong trường hợp môi trường axít, phản ứng KF diễn ra chậm. Trong thực tế, phản ứng tiến hành trong pH =4-8.



Ảnh hưởng của pH lên hằng số tốc độ phản ứng

Sự cân bằng pH của hệ thống có thể được thiết lập bằng lượng lớn axít hoặc bazơ. Các chất này được sử dụng để trung hoà các mẫu là bazơ hoặc axít tương ứng để pH của hệ ổn định xung quanh 5

2.3- Quy trình chuẩn độ KF

a-Tiền chuẩn độ

Quá trình được thực hiện với mục đích khử hết lượng nước có trong dung môi sử dụng để hoà tan mẫu bằng chính chất chuẩn KF. Các chất chuẩn được thêm vào từ từ đến khi nước bị khử hết và và độ bền điểm tương đương là 20s. trong điều kiện khô, lượng chất chuẩn dư là 0,01ml ứng với độ bền điểm tương đương là 1 phút.

b-Lấy mẫu

Tuỳ thuộc vào hàm lượng nước trong mẫu và phương pháp chuẩn độ ta có thể lấy một lượng mẫu thích hợp .

Hàm lượng nước	Khối lượng mẫu cho chuẩn độ thể tích	Khối lượng mẫu cho chuẩn độ tự động
10%	0,5g	0,05 g
1%	5g	0,2g
0,1%	10g	2 g
0,01%	10 g	5 g
0,001%	20 g	10 g
0,0001%	20 g	20g

c-Tiến hành định phân .

Điểm tương đương của phép định phân có thể được nhận biết bằng chất chỉ thị hoặc sử dụng điện cực kép Pt. Độ bền của điểm tương đương là 10s

3-Xác định hàm lượng nước trong chất "O".

3.1- Chuẩn bị dung dịch đệm .

Do chất "O" là hỗn hợp HNO_3–N_2O_4 đậm đặc có khả năng oxy hoá cao và có khả năng phản ứng cao nên các chất đệm được sử dụng phải thoả mãn :

- Ổn định pH của hệ phản ứng xung quanh 5, ngăn cản các phản ứng tạo este của HNO_3, N_2O_4 với metanol.
- Không phản ứng tạo nước với mẫu
- Độ kiềm không mạnh quá làm tăng pH của hệ .

Qua khảo sát các loại chất khác nhau, chúng tôi nhận thấy chỉ có pyridin và Imidazol là thích hợp. Trong phả ứng định phân lượng chất đệm sử dụng dư rất nhiều lần so với lượng mẫu. Tỷ lệ tối ưu giữa pyridin và chất "O" trong khoảng gấp 4- 5 lần và trong Imidazol là 2,5-4 lần. Pyridin hoặc Imidazol pha trong metanol khan với nồng độ 1mol/l và 5ml dung dịch đệm có thể định phân 0,04 đến 0,09g chất "O" .

3.2- Kết quả thảo luận

Các phép định phân được thực hiện trên hệ thống chuẩn độ 716DMS của Thụy sỹ, sử dụng điện cực chỉ thị Pt kép. Kết quả được tính toán theo công thức

$$m = a.WE$$

m : Khối lượng nước

a : Thể tích chất chuẩn

WE : Lượng nước mgnước /1ml chất chuẩn

$$\% H_2O = \frac{a.WE}{10e}$$

e : Khối lượng mẫu (g)

Chúng tôi tiến hành khảo sát với các loại chất "O" có hàm lượng N_2O_4 khác nhau. Kết quả được xử lý bằng phương pháp xử lý thống kê và được đối chứng với phương pháp chuyền thống :

$$M = \frac{1}{n}\Sigma x_i$$ M : Giá trị trung bình; x_i : Kết quả của phép phân tích

$$S_{abs} = \sqrt{\frac{\Sigma x_i^2 - 1/n(\Sigma x_i)^2}{n-1}}$$

$$S_{rel} = \frac{100\ S_{abs}}{n-1}\%$$ S_{ab} : Độ lệch chuẩn; S_{rel} : Tỷ lệ dung sai

Kết quả định phânhàm lượng nước các mẫu "O" có nồng đo N_2O_4 khác nhau

Hàm Lượng Nước (%)	Nồng độ N_2O_4		
STT	3,58%	20,3%	21,3%
1	2,76	2,06	1,71
2	2,73	2,01	1,73
3	2,77	2,05	1,68
4	2,78	1,97	1,75
5	2,75	2,08	1,72
Giá trị trung bình	2,75	2,03	1,73
Độ lệch chuẩn	0,02	0,04	0,04
Dung sai	0,5%	1%	1%

Từ kết quả cho thấy :

Mẫu "O" có nồng độ N_2O_4 3,58% có hàm lượng nước là (2,72±0,02)%. Trong khi đó, theo phép phân tích truyền thống hàm lượng nước là:2,7%-2,8%

Mẫu "O" có nồng độ N_2O_4 20,3% có hàm lượng nước là (2,03±0,04)%. Trong khi đó, theo phép phân tích truyền thống hàm lượng nước là:1,8%-1,9%

Mẫu "O" có nồng độ N_2O_4 21,3% có hàm lượng nước là (1,73±0,04)%. Trong khi đó, theo phép phân tích truyền thống hàm lượng nước là:1,4%-1,5%

Phương pháp phân tích KF có độ lặp lại cao.dung sai giữa các phép đo là 1% và hàm lượng N_2O_4 không ảnh hưởng đến kết quả.Sự sai lệch giữa hai phương pháp trong khoảng cho phép.

4-Kết luận

Có thể ứng dụng phương pháp KF cho xác định hàm lượng nước trong HNO_3 đậm đặc bằng cách sử dụng một lượng lớn chất đệm .

Phương pháp định phân KF có độ chính xác và độ lặp lại cao, sai số 1%.Có thể ứng dụng trong đánh giá chất lượng nhiên liệu.

Có thể phân tích mẫu "O" và axit nitric có hàm lượng nước trên 5% mà phương pháp truyền thống không phân tích được

TÀI LIỆU THAM KHẢO

VAI TRÒ CỦA KHOA HỌC PHÂN TÍCH TRONG NGHIÊN CỨU TÍCH LŨY SINH HỌC CỦA KIM LOẠI NẶNG TRONG ĐỘNG - THỰC VẬT THỦY SINH

ROLE OF ANALYTICAL SCIENCE IN THE STUDY OF BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN THE AQUEOUS MEDIUM

Lê Lan Anh, Phạm Gia Môn, Bùi Đức Hưng, Vũ Đức Lợi, Lê Trường Giang, Đỗ Việt Anh, Trịnh Anh Đức và *Nguyễn Lê Phú* - Phòng KHKT Phân tích Viện Hoá Học.
Nguyễn Quốc Thông, Đặng Đình Kim - Viện Công nghệ Sinh học.

Summary:

Some results from our research on the accumulation of heavy metals by the aquatic organisms are presented in this report. The main purpose is proved the role of analytical science in environmental study and especially in the bio-accumulation. The second purpose is marking the advantage of multidisciplinary research, in this case it is combined two sciences: biological and analytical. The existing data shown that the deposition of heavy metals is particularly accumulating by aquatic plants such as Water hyacinth (Eichornia crassipes) and in the sediment and bottom-organisms such as crab, sellfish, mussel, etc. Analytical chemistry help to recognize harmful influence of absorbed heavy metals in organism and food chain for human also. These results will be continued our further research.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Đề tài về Môi trường sống là một trong những đề tài được quan tâm hàng đầu hiện nay trên thế giới cũng như Việt Nam. Tuy nhiên để nghiên cứu vấn đề này luôn đòi hỏi phải có sự kết hợp một cách chặt chẽ giữa các chuyên môn khác nhau. Trong báo cáo này chúng tôi không có tham vọng trình bày một công trình to lớn mà chỉ muốn đưa ra một ví dụ ở quy mô nhỏ nhưng đã có hiệu quả trong thực tế, chứng minh sự kết hợp giữa Sinh học, Hóa học và vai trò của khoa học phân tích trong nghiên cứu Môi trường. Vấn đề chúng tôi nghiên cứu là quá trình tích lũy và chuyển hóa sinh học của kim loại nặng (KLN) trong nước và trầm tích ở sông, hồ đối với các động, thực vật sinh sống tại đó. Xa hơn nữa là nghiên cứu vai trò của KLN trong chuỗi dinh dưỡng (food chain). Mục đích khác nữa của chúng tôi trong hướng nghiên cứu này là xây dựng được phương pháp hiệu quả và rẻ tiền trong việc xử lí môi trường bằng con đường sinh học .

Các nghiên cứu được tiến hành trong thời gian qua trên một số đối tượng trong cả ba tầng sinh thái: tầng mặt, tầng giữa và tầng đáy. Kết hợp xử lí nước thải chúng tôi tập trung vào cây bèo sen (còn gọi là bèo tây, bèo lục bình) tên khoa học là *Eichhornia crassipes* làm đối tượng thực vật nổi và một số động vật thường được sử dụng làm thức ăn hàng ngày như cá, tôm, cua, ốc, trai cho động vật tầng giữa và đáy. Trong báo cáo chúng tôi trình bày những kết quả bước đầu về phương diện phân tích hoá học, còn những kết luận về cơ chế tích lũy sinh học chúng tôi đã [1,2] và sẽ trình bày trong thời gian tới trong một báo cáo khác.

II. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Bèo sen phát triển tốt và phân bố rộng rãi trong phần lớn sông, hồ, đầm, ao tại nhiều địa phương ở nước ta, được dùng làm thức ăn cho lợn, phân xanh. Bèo sen được sử dụng trong nghiên cứu của chúng tôi để xử lý nước thải trong những năm qua.

Hai loại bèo sen được thu nhận từ sông Tô Lịch: bèo non dùng cho thí nghiệm nuôi trồng trong môi trường có nước thải mạ điện nhằm nghiên cứu khả

năng hấp thụ kim loại nặng và bèo già được dùng để phân tích thành phần kim loại nặng đã tích lũy trong quá trình phát triển ngoài tự nhiên.

Mẫu động vật cá, tôm, cua, trai và mẫu nước, trầm tích được thu nhận tại những điểm lấy bèo sen.

Mẫu được xử lý theo đúng tiêu chuẩn quy định và hàm lượng KLN được xác định bằng hai phương pháp HTNT(*) và VAHT(**).

Những thiết bị được sử dụng : Quang phổ hấp thụ nguyên tử Perkin Elmer 3300, Cực phổ đa chức năng PGS-HH6, thiết bị phân huỷ mẫu vi sóng EnviroPrep - MW 500 (Canada).

Hoá chất, thuốc thử đạt tiêu chuẩn tinh khiết phân tích, phần lớn là của hãng Merck, nước cất hai lần được dùng để pha chế các dung dịch cần trong quá trình phá mẫu và phân tích.

Tám KLN được chọn để nghiên cứu Pb, Cd, Ni, Cr, Zn, Cu, Hg và As là những KLN gây ô nhiễm môi trường, đang được quan tâm. Chúng được phân thành từng nhóm theo mục tiêu và từng giai đoạn nghiên cứu. Để nghiên cứu khả năng tích luỹ của bèo sen trồng trong nước thải công nghệ mạ, 4 kim loại Pb, Zn, Cr, Ni được xác định.

Cây non phát triển tốt, lá xanh tươi, có rễ chùm dài, được rửa sạch loại bỏ những cánh lá dập nát và nuôi trong nước sạch hai ngày trước khi chuyển sang môi trường thí nghiệm. Đối chứng là môi trường không sử dụng nước thải mạ.

Thời gian thí nghiệm kéo dài 30 ngày.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Số liệu phân tích 8 KLN tích lũy trong các bộ phận của cây bèo sen già, phát triển thuần thục, thu nhận trực tiếp từ sông chứa nước thải, được trình bày trong Bảng 1. Kết quả cho thấy KLN tích lũy tập trung nhiều trong bộ rễ của cây.

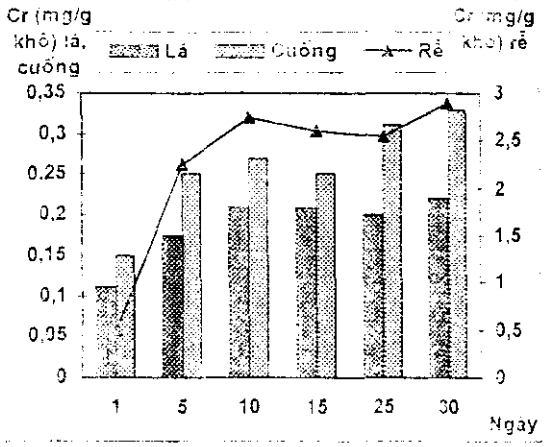
Hàm lượng Pb, Zn, Ni, Cr [1,2] trong các bộ phận lá, cuống và rễ của bèo sen trồng 30 ngày trong nước thải mạ, tích luỹ theo thời gian thí nghiệm được trình bày trong các đồ thị 1, 2, 3 và 4.

Qua các số liệu trình bày cho thấy khá rõ khả năng hấp thụ KLN và triển vọng ứng dụng của bèo sen trong việc xử lý KLN từ nước thải công nghiệp ở giai đoạn cuối sau xử lý cơ học và hoá học, thường là giai đoạn Hồ sinh học [4,5] trước khi cho ra môi trường.

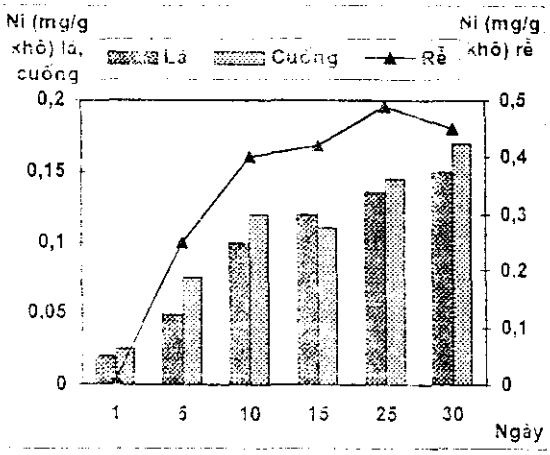
Kết quả phân tích hàm lượng Pb, Zn, Ni, Cr trong môi trường nước thải nuôi bèo trước, trong và sau thời gian thí nghiệm chứng minh khả năng làm sạch nước thải nhiễm KLN của bèo sen trong đồ thị 5.

Bảng 1. Kết quả phân tích hàm lượng KLN trong bèo

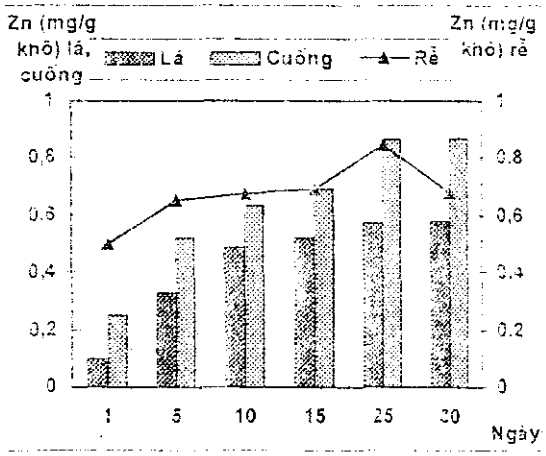
Chỉ tiêu Phân tích	*Mẫu bèo (lá) (mg/kg)*			*Mẫu bèo (rễ) (mg/kg)*		
	M1	*M2*	*M3*	*M1*	*M2*	*M3*
As	0.800	0.521	0.686	0.664	0.879	1.056
Cd	2.433	1.633	2.287	3.098	2.729	3.364
Pb	21.991	10.787	22.487	33.648	21.223	37.947
Cu	6.083	15.717	26.298	21.983	27.665	49.683
Zn	88.432	68.109	82.707	251.687	181.909	178.390
Ni	12.165	7.396	10.291	27.367	9.853	14.083
Hg	0.063	0.047	0.057	0.256	0.219	0.196
Cr	0.396	0.925	1.906	26.470	4.169	9.780



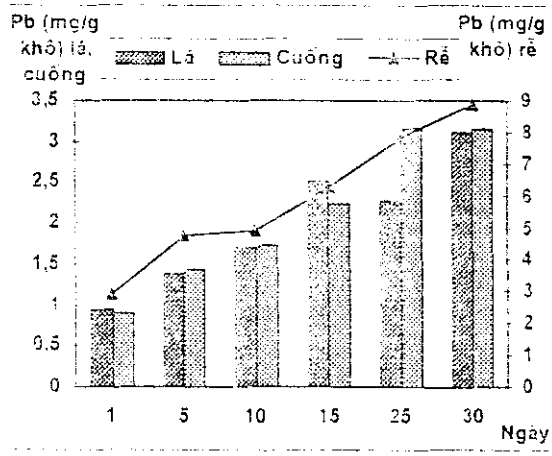
Hình 1. Khả năng tích luỹ Crom



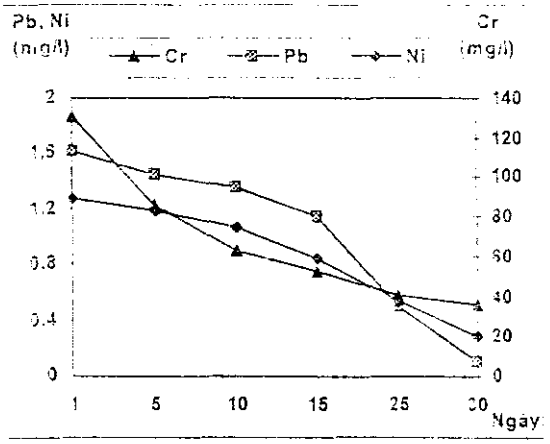
Hình 2. Khả năng tích luỹ Niken



Hình 3. *Khả năng tích luỹ Kẽm*



Hình 4. *Khả năng tích luỹ Chì*



Hình 5. *Sự thay đổi của các kim loại Ni, Zn, Cr và Pb trong nước nuôi bèo*

Để có những số liệu đầu tiên cho việc nghiên cứu tích luỹ sinh học của các sinh vật sống trong nước, chúng tôi đã tiến hành phân tích hàm lượng một số KLN sẵn có trong các đối tượng liên quan đến chu trình tích lũy. Những kết quả phân tích thăm dò đợt đầu trong nước, trầm tích, cá, tôm, cua, trai được trình bày trong các bảng 2 và 3.

Bảng 2. Kết quả phân tích hàm lượng KLN trong nước và trầm tích

Chỉ tiêu PT	Nước (10⁻³ mg/l)			Trầm Tích (mg/kg)		
	Mẫu 1	*Mẫu 2*	*Mẫu 3*	*Mẫu 1*	*Mẫu 2*	*Mẫu 3*
As	9,461	5,263	17,478	1,845	1,515	1,945
Cd	0,040	0,141	0,094	3,500	5,250	4,250
Pb	3,029	6,354	4,402	64,25	93,00	94,500

Chỉ tiêu PT	Nước (10^{-3} mg/l)			Trầm Tích (mg/kg)		
	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3
Cu	1,011	1,064	0,746	57,50	87,50	87,750
Zn	96,74	68,79	26,248	112,0	156,0	140,750
Ni	30,59	6,580	79,478	32,75	42,25	42,500
Hg	2,040	1,66	3,66	0,295	0,212	0,144
Cr	5,015	4,023	10,02	74,00	73,75	86,250

Bảng 3. Kết quả phân tích hàm lượng KLN trong Cá, Tôm, Cua, Trai

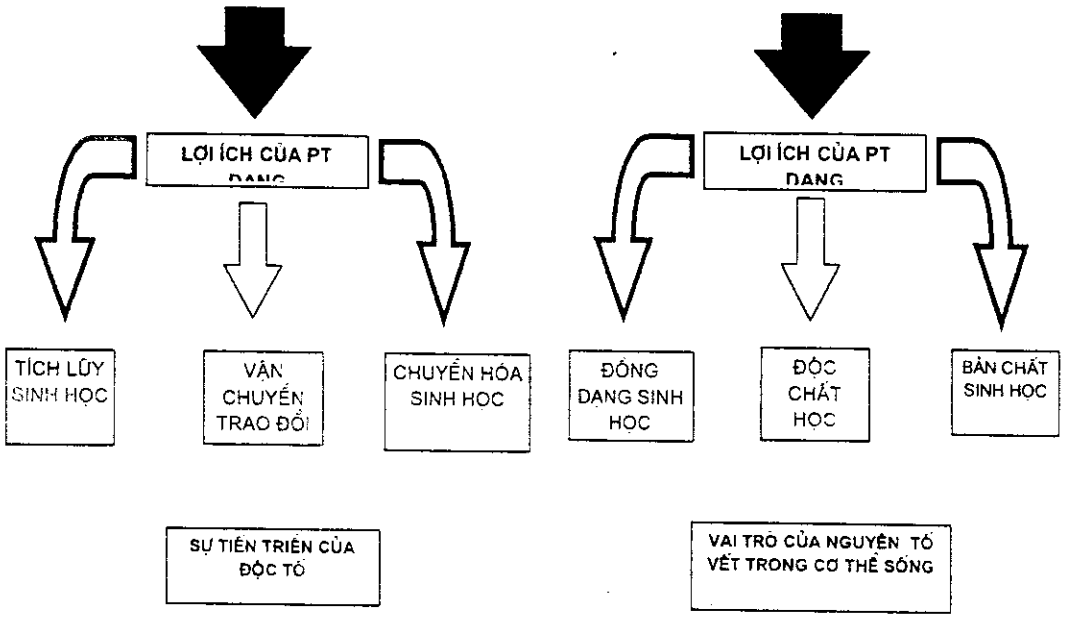
Chỉ tiêu PT (mg/kg khô)	Mẫu D3 - Cá	Mẫu D3 - Trai (vỏ)	Mẫu D3 - trai (ruột)	Mẫu D3-Tôm	Mẫu D3-Cua
As	0,691	0,269	1,031	0,726	0,613
Cd	3,287	3,373	4,224	3,014	3,573
Pb	22,53	20,51	46,08	19,64	29,99
Cu	7,387	10,79	66,93	123,29	55,582
Zn	189,5	15,65	334,1	170,78	112,05
Ni	8,126	15,38	10,97	7,306	9,705
Hg	0,080	0,033	0,137	0,049	0,068
Cr	6,649	17,56	12,95	10,046	12,352

Nhận xét sơ bộ cho thấy kết quả thu được cũng tương tự như các công bố của các tác giả trên thế giới [6,7]. Ví dụ trong nước biển As có nồng độ trung bình 2 ng/kg trong khi hàm lượng tìm thấy trong cá lên tới 100 mg/kg điều này chứng minh khả năng tích lũy sinh học rất lớn của các sinh vật biển đối với kim loại nặng nói chung và As nói riêng. Mặc dù, trong nước ngọt (sông, hồ, ao) số liệu công bố vẫn chưa nhiều, nhưng kết quả cũng cho thấy phần lớn các KLN đều tích luỹ trong các động vật đáy và trầm tích. Những kết quả này giúp định hướng các bước cụ thể tiếp theo.

Bảng 4: *Hàm lượng của một số kim loại và Nitơ trong huyết tương của một số động vật có vú [6]*

Động vật / mg/l	NGỰA	CHÓ	MÈO	CHUỘT	NGƯỜI
Fe	2,8	2,7	3,6	4,4	1,5
Cu	1,3	0,8	1,3	1,2	1,1
Zn	0,7	0,8	0,9	2,1	0,9
Br	6,6	7,6	8,1	3,2	4,2
Rb	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2
Se	0,1	0,3	0,3	0,3	0,09
N	60	40	15	60	3500

Cần nêu thêm rằng phần lớn các kim loại nặng do sản xuất công nghiệp thải ra môi trường như Fe, Se, As, Cu, Zn, Co..v.v. khi ở lượng vết thì đóng vai trò nguyên tố vi lượng không thể thiếu trong động vật có vú và cơ thể sống khác [bảng 4] nhưng khi được tích lũy nhiều chúng sẽ gây độc, kìm hãm quá trình phát triển và sinh trưởng của cơ thể sinh vật [3]. Vì vậy phân tích đúng, chính xác hàm lượng và dạng tồn tại của chúng đóng một vai trò rất quan trọng trong nghiên cứu chuyển hóa sinh học và độc tố học. Có thể tóm tắt ý nghĩa của phân tích dạng trong hai sơ đồ (hình 6) sau [6].

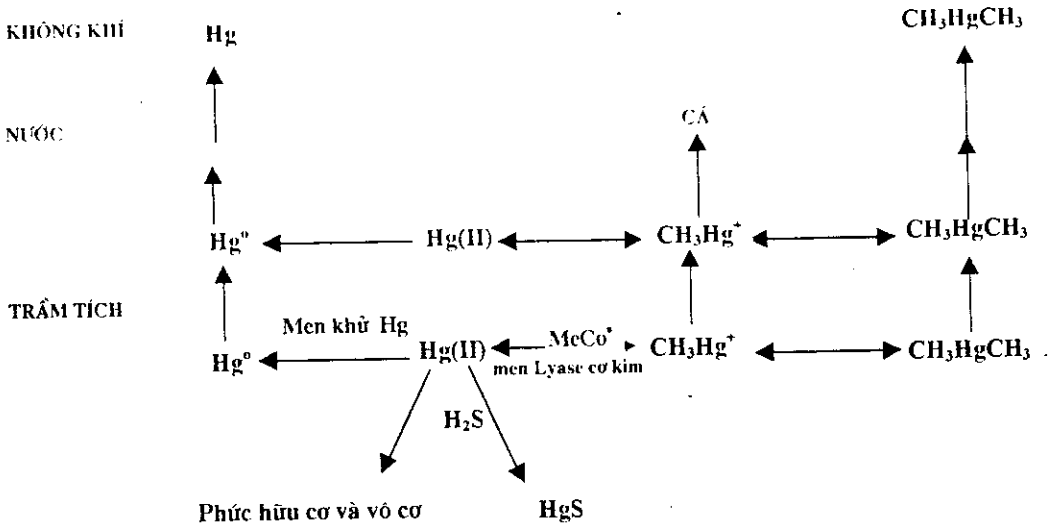


Hình 6: Sơ đồ về vai trò phân tích dạng

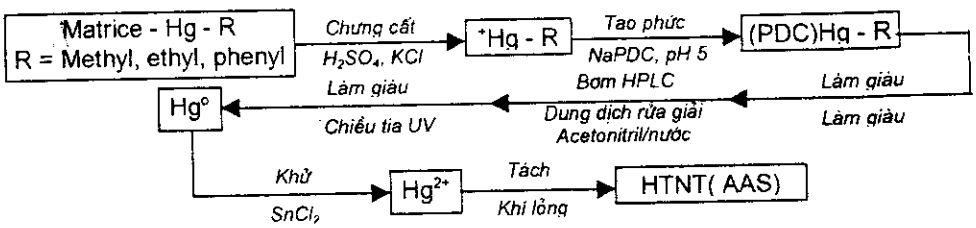
Nghiên cứu chuyển hóa sinh học và độc tố học của KLN không thể chỉ dựa trên những số liệu phân tích tổng số vì như đã nêu ở trên, một nguyên tố đồng thời là vi chất khi ở dạng hoặc nồng độ vết này nhưng khi ở dạng khác và hàm lượng khác nó lại trở nên vô cùng độc [6]. Tính riêng Se, hàng năm con người thải ra môi trường khoảng 3.500 tấn mà trong huyết tương người bình thường chỉ có 90 ng/ml. Dưới đây chúng tôi xin đưa ra một chu trình vận chuyển của Hg trong môi trường (hình 7) để làm ví dụ chứng minh cho vai trò quan trọng của phân tích dạng. Tại đây ta cần nhấn mạnh dạng methyl Hg^{+} tan trong nước và trực tiếp tham gia vào chuỗi thực phẩm thông qua sinh vật trôi nổi trong nước và được tập trung ở cá với nồng độ lớn gấp 10^3 lần hoặc hơn nữa so với ban đầu.

Tuy nhiên để phân tích dạng của các kim loại đòi hỏi phải có những hệ ghép nối giữa thiết bị tách, phân lập chính xác và thiết bị đo có độ nhậy, phân giải cao. Bên cạnh các thiết bị phân tích còn phải có một hệ các thiết bị bảo quản và xử lý mẫu để có thể giữ được nguyên dạng, tránh mọi sự phân hủy mẫu ngoài mong muốn. Trong hình 8, trình bày sơ đồ một quy trình phân tích thủy ngân dưới dạng Methyl Hg - dạng độc nhất của thủy ngân.

Tóm lại để có những thông tin xác đáng cho nghiên cứu chuyển hóa sinh học và chuỗi dinh dưỡng cũng như độc tố học không những đòi hỏi cán bộ nghiên cứu khoa học phân tích phát triển về kiến thức tổng hợp Hóa-Sinh-Y, mà còn phải nâng cấp và phát huy hết khả năng sẵn có của thiết bị. Những số liệu trong báo cáo chỉ là những số liệu ban đầu và là hàm lượng KLN tổng số, với hy vọng trong những công bố sắp tới sẽ có dịp cung cấp những kết quả dưới các dạng tồn tại cụ thể của một số kim loại nặng điển hình.



Hình 7: Sơ đồ biến đổi của Hg trong môi trường



Hình 8: Sơ đồ quy trình phân tích thủy ngân hữu cơ

IV. KẾT LUẬN

Nghiên cứu môi trường mà sâu hơn là những nghiên cứu về tích luỹ và chuyển hoá sinh học của KLN và những chất gây độc là những nghiên cứu có tính chất đa ngành. Đã hơn ba năm nay chúng tôi gồm Phòng Khoa học & Kỹ thuật Phân tích của viện Hoá học kết hợp với Phòng Sinh hóa Thực vật, Phòng Công nghệ Tảo - Viện Công nghệ sinh học thuộc Trung tâm KHTN&CNQG và Viện Y học lao động và Vệ sinh dịch tễ - Bộ Y tế đã có một số nghiên cứu chung và thu được những kết quả bước đầu về vấn đề tác hại của KLN đối với con người [6], các sinh vật và môi trường nói chung[7]. Bên cạnh đó chúng tôi đã chứng minh được bằng thực nghiệm và thực tế khả năng tích lũy KLN [1,2] và cả hợp chất hữu cơ [4] của bèo sen. Trong tất cả các công trình, chúng tôi đều thấy vai trò quan trọng và đi trước của khoa học phân tích cũng như sự kết hợp một cách chặt chẽ, giữa Sinh học, Hoá học và Y học.

Ghi chú:

Những chữ viết tắt: KLN=kim loại nặng, HTNT=hấp thụ nguyên tử,VAHT=vôn-ampe hoà tan, TKPT=tinh khiết phân tích.

* MeCo = enzyme Metyl Coban Amin

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Quốc Thông, Đặng Đình Kim, Lê Lan Anh. Khả năng tích luỹ kim loại nặng Cr, Ni và Zn của bèo sen (*Eichhornia crassipes*) trong xử lý nước thải công nghiệp. Báo cáo khoa học, Hội nghị công nghệ sinh học toàn quốc, Hà nội 1999.
2. Nguyễn Quốc Thông, Đặng Đình Kim, Lê Lan Anh và Nguyễn Hiếu Mai. 1999. Nghiên cứu khả năng hấp thụ kim loại nặng của bèo sen (*Eichhornia crasipes*) góp phần xử lý nước thải công nghiệp. Gửi đăng tại tạp chí Khoa học và Công nghệ.
3. Lê Lan Anh, Vũ Đức Lợi, Nguyễn Lê Phú, Ngô thị Bích Hà, Phan Túy và Đặng Minh Ngọc. Tạp chí Phân tích Lý, Hoá, Sinh T-5; số 1, 2000, tr. 24-30
4. Lê Lan Anh, Vũ Đức Lợi, Phạm Gia Môn, Bùi Đức Hưng, Bùi Quang Cư, Nguyễn Duy Hùng. Tạp chí Phân tích Lý, Hoá, Sinh; T-5; số 2, 2000, tr. 16-19
5. Báo cáo "Kết quả đánh giá và hoàn chỉnh hệ thống xử lý nước thải bệnh viện huyện Ý yên - Nam định". Bệnh viện huyện Ý yên - tỉnh Nam định, tháng 06 năm 1997
6. Maurice Leroy ULP-Strasbourg France.

   Các nguyên tố dạng vết và Phân tích dạng. Lớp học chuyên đề Pháp - Việt "Tài nguyên chất lượng và xử lý nước", Đồ sơn tháng 03 năm 1999.
7. Jerom O. Nriagu and Milagros S. Simmons.

   Food contamination from environmental sources. Volume 23 in the Wiley Series on Advances in Enviromental Science and Technology, 1990.

ỨNG DỤNG TẢO VÀ BÙN HOẠT TÍNH TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHĂN NUÔI LỢN

USING ALGAE AND ACTIVATED SLUDGE FOR PIG WASTEWATER TREATMENT

Nguyễn Phú Cường, Đặng Xuyến Như, Dương Hồng Dinh
Trung tâm Sinh học Thực nghiệm – Viện Nghiên cứu ứng dụng công nghệ

SUMMARY

The growth of aerobic bacteria was accelerated in aerobic tanks by mechanical mixing or aeration. In aerobic tanks, a large amount pollutant was degreaded and decreased considerably so that algae ponds avoid overloading in treatment process. Combination of algae ponds and activated sludge was found capable of removing organic nutrien from pig wastewater such as COD decrease 99%, NH_3-N: 99%, PO_4^{3-}: 84%, Coliform: 10%. The effluent reached the Vietnamese standards.

I. Mở đầu

Trong những năm gần đây kinh tế trang trại hộ gia đình có xu thế phát triển mạnh ở nước ta. Theo báo cáo của Bộ Nông nghiệp và phát triển nông thôn, cả nước hiện có 8.600.000 hộ nông dân, chăn nuôi khoảng 16.310.000 gia súc gia cầm. Việc phát triển chăn nuôi đặt ra vấn đề bức xúc về xử lý chất thải chăn nuôi (nước thải, rác thải) để bảo đảm nuôi gia súc sạch và chuồng trại sạch, giữ gìn vệ sinh môi trường. Một số giải pháp xử lý đã được nghiên cứu ứng dụng như lên men kị khí tạo biogas, bùn hoạt tính để xử lý nước thải, composting để xử lý phân, rác thải. Tuy nhiên lượng chất thải tạo ra ngày một tăng, nên việc áp dụng đơn lẻ từng giải pháp chưa giải quyết được triệt để vấn đề chất thải do chăn nuôi tạo ra. Qua hoạt động thực tiễn có thể nhận thấy việc giải quyết lượng chất thải của một trang trại khoảng 100 đầu lợn bằng việc xây dựng bể Biogas hoặc dùng phương pháp composting thường chỉ giải quyết được lượng chất thải rắn. Nếu áp dụng giải pháp bùn hoạt tính lại gặp trở ngại vốn đầu tư thiết bị ban đầu. Do vậy sự kết hợp các kỹ thuật xử lý là điều cần thiết để đem lại các kết quả khả quan.

Trong tự nhiên, sự kết hợp chặt chẽ giữa tảo và các vi sinh vật đã giúp chúng thúc đẩy nhau cùng phát triển. Các phản ứng sinh học xảy ra giữa tảo và các vi sinh vật đã được các nhà khoa học ứng dụng vào trong quá trình xử lý nước thải, với mục đích thu hồi lại nguồn dinh dưỡng để có thể phục vụ chăn nuôi và trồng trọt. Trên thế giới, từ năm 1976 ở Singapore đã hoàn thiện qui trình nuôi trồng và thu hoạch tảo trong nước thải chăn nuôi lợn, qui trình này đã được ứng dụng rộng rãi ở nhiều nước có khí hậu ấm áp, đất đai rộng rãi như Thái lan, Úc,... Ở Việt nam, Ngô Kế Sương và cộng sự cũng tiến hành nhiều giải pháp khác nhau để xử lý nước thải chăn nuôi lợn của các cơ sở chăn nuôi trong thành phố Hồ Chí Minh.

Để góp phần tìm ra giải pháp giải quyết tình trạng quá tải chất thải chăn nuôi hiện nay, chúng tôi đã nghiên cứu kết hợp sử dụng tảo và bùn hoạt tính xử lý nước thải chăn nuôi lợn có độ ô nhiễm cao nhằm nâng cao hiệu quả xử lý, thu hồi được nguồn tài nguyên phục vụ chăn nuôi và trồng trọt.

II. Nguyên liệu và phương pháp

1. Nguyên liệu:

- Tảo *Chlorella pyrenoidosa, Chlorella vulgaris*, lấy trong tập đoàn giống tảo của Trung tâm Sinh học Thực nghiệm.
- Bùn hoạt tính được chúng tôi thu thập từ nguồn nước thải sinh hoạt, trạm xử lý nước thải khách sạn và nhân sinh khối tại Trung tâm Sinh học Thực nghiệm
- Trong quá trình nghiên cứu chúng tôi sử dụng nước thải chăn nuôi lợn của hộ nông dân làm trang trại ở xã Cổ Nhuế.
- Các thông số ô nhiễm của nước như COD, $N\text{-}NH_3$, $N\text{-}NO_x$, TP, Coliform, pH được xác định trên các máy:
  + PH meter EC - 10 HACH (Mỹ)
  + Spectrophotometre DREL/2010 HACH (Mỹ)
  +Dụng cụ, môi trường kiểm tra vi sinh HACH (Mỹ)
- Sinh trưởng của tảo được xác định bằng cách đo mật độ quang học trên máy Spectrophotometer Prim C - OSI (Pháp)

2. Phương pháp:

- Qui trình thử nghiệm của chúng tôi được tiến hành như sau: Nước phân lợn được đưa vào bể lắng tại đây chúng tôi dùng PE để loại bớt cặn, sau tách cặn nước thải được đưa vào bể sục, sau thời gian sục khí 24 giờ, để lắng, nước thải được chuyển sang bể nuôi tảo, khi tảo sinh trưởng đạt cao nhất được đưa sang bể lắng để tách sinh khối tảo, nước thu được đạt tiêu chuẩn thải.

2.1.Quá trình keo tụ: Giai đoạn keo tụ có vai trò quan trọng trong quá trình xử lý nước thải, việc sử dụng chất keo tụ sẽ giảm bớt gánh nặng xử lý trong giai đoạn sục bùn hoạt tính, thu hồi được sinh khối tảo đảm bảo tính hiệu quả của giải pháp xử lý (nếu không thu hồi được sinh khối tảo thì chính tảo lại trở thành tác nhân gây ô nhiễm). Quá trình keo tụ được thực hiện trong hai giai đoạn:

-Giai đoạn trước khi vào bể sục: Chúng tôi sử dụng PE với nồng độ 60mg/l. (PE là anion polyacrylamide hoạt động trong môi trường pH trung tính). Việc xác định hàm lượng PE tối ưu được thực hiện qua các test ở các nồng độ 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 mg/l PE

-Giai đoạn thu tảo: Sở dĩ chúng tôi kết hợp $AL_2(SO_4)_3$, PE làm chất trợ lắng là do pH trong bể tảo, khi sinh khối đạt cao nhất thường rất cao 9-11. Do phèn nhôm khi hoà tan vào trong nước sẽ xảy ra phản ứng thuỷ phân tạo ra hyđroxit nhôm là các hạt keo mang điện tích dương có khả năng kết hợp với các anion có trong nước tạo thành các bông cặn có hoạt tính bề mặt cao. Ngoài ra trong phản ứng thuỷ phân còn giải phóng ra ion H^+ làm cho nồng độ ion H^+ trong nước tăng lên đồng thời làm giảm pH của nước như vậy sẽ làm giảm pH trong bể tảo, tạo điều kiện cho PE hoạt động trong dải pH thích hợp.

2.2.Quá trình tạo bùn sinh học: chúng tôi lấy bùn từ một số nguồn nước thải sinh hoạt và bùn từ trạm xử lý nước thải khách sạn đưa về phòng thí nghiệm và nhân sinh khối. Sau 24 giờ sục, để lắng 30phút, loại bỏ phần nước trong rồi lại bổ sung thêm nước thải. Hàm lượng COD đầu vào luôn duy trì khoảng 600-700mg/l, DO khoảng 8mg/l.

2.3.Quá trình sục bùn hoạt tính: Nước thải nuôi lợn sau khi bổ sung polyelectrolyte (PE) với nồng độ 60mg/l để tạo bông lắng, phần nước thải trong được chuyển sang bể sục có bùn hoạt tính, thể tích bùn khoảng 7 - 10% tổng thể tích nước xử lý, thời gian sục kéo dài 24giờ, lượng ô xy hoà tan được duy trì ở mức 2

mg/l. Trong thí nghiệm của chúng tôi thể tích nước phân lợn đem sục bùn khoảng 120 l/mẻ. Sau 24giờ sục khí, hỗn hợp được để lắng 30 phút, nước trong được chuyển sang bể nuôi tảo, phần bùn dư được trộn cùng bùn lắng đem xử lý làm phân bón.

2.4.Quá trình nuôi tảo: Bể nuôi tảo chúng tôi sử dụng là bể nhựa PVC, tỉ lệ tải lượng chất hữu cơ trong bể đạt 23.8g COD/m^2, tảo được nuôi trong điều kiện nhiệt độ, ánh sáng ngoài trời. Mật độ tảo được nhiễm vào khoảng 150mg/l. Sinh trưởng của tảo được đo hàng ngày thông qua mật độ quang học. Sau khi tảo đã phát triển cực đại (thông qua mật độ quang học) tảo được tháo sang bể lắng thứ cấp để tách sinh khối tảo.

III. Kết quả và thảo luận

Những kết quả thu được trong 10 đợt thí nghiệm được trình bày trong các bảng1,2,3.

Bảng 1: Hiệu quả loại bỏ các chất gây ô nhiễm trong giai đoạn sục bùn hoạt tính

Thông số	Trước PE	Sau PE	Sau sục khí	Hiệu quả (%)
COD (mg/l)	3700	1300	198	95
$N\text{-}NH_4^+$ (mg/l)	116	82	45	61
$N\text{-}NO_2^-$ (mg/l)	0	0	1.2	-
$N\text{-}NO_3^-$ (mg/l)	0	0	34	-
P tổng số (mg/l)	68	48	36	47
Coliforms(tb/ml)	10^6	10^6	10^3	99
pH	6.87	7.1	7.6	-

- Kết qủa bảng 1 cho thấy sử dụng polyelectrolyte (PE) đã làm giảm bớt một lượng đáng kể COD, $N\text{-}NH_4^+$ thông qua quá trình keo tụ và lắng gạn, tuy nhiên COD và $N\text{-}NH_4^+$ của nước sau khi xử lý bằng PE vẫn còn rất cao (1300mg/l và 82mg/l).
- Trong một thời gian ngắn hiệu quả xử lý của bùn hoạt tính khá tốt, COD giảm 85%, $N\text{-}NH_4^+$ giảm 61%, coliforms giảm 99%. Quá trình nitrat hoá xảy ra khá mạnh thể hiện qua giá trị $N\text{-}NO_3^-$ tăng từ 0 lên khoảng 35mg/l. Điều đó chứng tỏ sự có mặt của vi sinh vật nitrat hoá trong bùn hoạt tính.

Bảng 2: Hiệu quả loại bỏ các chất gây ô nhiễm sau khi nuôi tảo

Thông số	Sau sục khí	Nuôi tảo	Hiệu quả
COD (mg/l)	198	48	76
$N\text{-}NH_4^+$ (mg/l)	45	0,75	98
P tổng số (mg/l)	36	11	69
Coliforms(tb/ml)	10^3	0	100
pH	7,6	7,8	-

Kết quả bảng 2 cho thấy sau khi nuôi tảo lượng COD giảm xuống 48mg/l, trong quá trình sinh trưởng tảo còn hấp thu CO_2 làm nguồn cacbon và dạng nguồn của nó là HCO_3^- làm giá trị pH tăng tới 10-11, tại pH cao này phần lớn ammonia ở dạng khí và có xu hướng thoát ra ngoài, lượng $N\text{-}NH_4^+$ chỉ còn khoảng 0,75mg/l. Ngoài việc tảo sử dụng phôtphát cho nhu cầu tăng sinh khối thì môi trường pH cao đã làm cho một số muối của PO_4^{3-} kết tủa, kết quả là lượng photpho tổng giảm tới 69%. Coliforms bị loại bỏ hoàn toàn. pH môi trường sau nuôi tảo cao nhưng do sử dụng $Al_2(SO_4)_3$ và PE trong giai đoạn thu hoạch tảo nên pH giảm còn khoảng 7.8

Bảng 3: Tổng kết hiệu quả của mô hình xử lý

Thông số	Nước phân lợn chưa xử lý	Nước phân lợn sau xử lý	Hiệu quả (%)
COD (mg/l)	3700	48	99
$N\text{-}NH_4^+$ (mg/l)	116	0,75	99
P tổng số (mg/l)	68	11	84
Coliforms(tb/ml)	10^6	0	100
pH	6,87	7,8	-

Kết quả bảng 3 cho thấy từ nước phân lợn qua giai đoạn tạo bông lắng, sử dụng vi sinh vật, tảo làm tác nhân xử lý, COD giảm 99%, amon giảm 99%, photphat giảm 84%, Coliform giảm 100%.

IV. Kết luận

- Việc sử dụng các chất keo tụ PE, $Al_2(SO_4)_3$ đã làm tăng hiệu quả của mô hình xử lý, đóng góp vào việc thu hồi nguồn dinh dưỡng phục vụ chăn nuôi và trồng trọt.
- Sự kích hoạt các vi sinh vật hiếu khí phân huỷ các chất hữu cơ trong nước phân lợn đã làm giảm đáng kể các chất gây ô nhiễm trong thời gian ngắn.
- Sự kết hợp sử dụng chất trợ lắng, bùn hoạt tính, bể tảo trong qui trình xử lý nước thải đã góp phần làm chất lượng nước đầu ra đạt như mong muốn.
- Tảo phát triển tốt trong các bể xử lý nước thải ở điều kiện ngoài trời, sinh khối tảo tạo ra 1gam tảo khô /lít trong thời gian 7ngày.
- Hiệu quả của mô hình xử lý đạt COD giảm: 99%, $N\text{-}NH_3$: 99%, PO_4^{3-}: 84%, Coliform: 100%

Tài liệu tham khảo

1. Avigad Vonshak. *Microalgal biotechnology: is it an economic success.* In: Biotechnology Economic & Social Aspects issues for developing countries. Cambridge Univ. press., 1992.
2. De la Noue J., Ni Eidhin D. *Improve performance of intensive semicontinuous culture of Scenedesmus by biomass recirculation.* In book "Biotechnology & Bioengineering ", Vol. 31, No.5, 1998, p.397 - 406.
3. Lâm Minh Triết. *Nghiên cứu ứng dụng tảo Chlorella để xử lý nước thải trong điều kiện Việt nam.* Báo cáo tại hội thảo quốc gia " Nuôi trồng và sử dụng các tế bào tự dưỡng".Hà nội, 1992.
4. M. A. Azir., W. J. Ng. *Application of algal Biotechnology for removing toxic substances from industrial waste water.* National University of Singapore, 1996.
5. M. A. Azir., W. J. Ng. *Algal Biotechnology in wastewater treatment.* National University of Singapore, 1996.
6. M. A. Borowitzka. *The algae: their biology and limits to growth.* Murdoch University.
7. M. Kajan., V. Ty Chy. *Concentrated algal culture for biological waste water tertiary treatment.* In: Algal Biotechnology., Czech, 1993.
8. Mogens Henze., Poul Harremoes., Erik Arvin., Jes la Cour Jansen. *Waste water treatment (Biological and Chemical Process).* Germany.1995
9. Ngô Kế Sương. *Nghiên cứu ứng dụng kỹ thuật công nghệ sinh học để làm sạch nước thải sinh hoạt, làm sạch các thuỷ vực bị nhiễm bẩn và làm sạch nước thải công nghiệp chế biến.* Đề tài cấp Nhà nước mã số KHCN 02-05. 1999
10. Oswald W. J. *Microalgae and waste water treatment.* In: Microalgal Biotechnology. Cambridge Univ. Press. 1988, p.305 - 328.

11. Petzold H., Pulz. O et al. *The sanitation pontential of Microalgae for the elimination of Inorganic water contaminants.* In: " Algal Biotechnology", Czech, 1993.
12. S. M. Phang. *Chlorella production in high - rate algal ponds treating rubber effluent - influence of heterotrophic nutrition of the alga.* Progress in Biotechnology of Photoautotrophic Microorganisms, Czech, 1993.
13. T.Oh-Hama., S. Miyachi. *Chlorella.* In: Microalgal Biotechnology, Cambrige Univ, Press.1998
14. *Waste water treatment and Resource Recovery.* Report of a workshop on high-rate algae ponds Singapore, 1980.
15. *Waste water treatment by Algal Cultivation.* Proceedings of a Seminar held at Murdoch University Western Australia, 1991.

XÁC ĐỊNH ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG NƯỚCĐẾN ĂN MÒN NHÔM TRONG AXÍT NITORIC
DEFINING THE INFLUENCE OF H_2O RATIOS ON AL CORROSION IN HNO_3

Phạm Huy Quỳnh, Hoàng Anh Tuấn, Lê Xuân Quế*
Viện KTPKKQ, *Viện KTNĐ, NCST

Abstract: *Nitric acid solutions with different water ratios (5%, 10%, 15%, and 20%) were chosen as an accelerating corrosion testing environments for teflon coated aluminium. The corrosion process was investigated using quantitative weight analysis of Al corrosion product in the testing solutions. The corrosion rate at first decreases, as the passivation stage, then is remained constant because of high resistance of the passive film. In the end the corrosion rate increases rapidly due to the depassivation of Al oxide film with dissoluble corrosion product. The obtained results show the evident protection role of teflon film, and also the influence of water ratio, on the corrosion of Al with and without teflon coating.*

Tóm tắt : *Trong axit nitoric đậm đặc đến 98%, tốc độ ăn mòn nhôm rất nhỏ do màng thụ động trên bề mặt nhôm ổn định và bền vững trong môi trường khan nước. Nhưng khi tỉ lệ nước trong axít tăng lên, tốc độ ăn mòn cũng tăng theo. Đặc điểm này được sử dụng để gia tốc quá trình ăn mòn nhôm được phủ màng bảo vệ bằng teflon, trong axit nitoric đặc. Phương pháp phân tích hàm lượng nhôm tan trong dung dịch cho phép đánh giá định lượng ảnh hưởng của nước tới tốc độ ăn mòn nhôm và vai trò bảo vệ của lớp phủ teflon trong môi trường axít nitoric. Phương pháp phân tích này có thể được áp dụng trong thí nghiệm nhanh quá trình ăn mòn - bảo vệ trong môi trường xâm thực mạnh.*

1. GIỚI THIỆU

Trong công nghiệp hoá chất, axít nitoric có vai trò là hoá chất cơ bản, ngày càng được sử dụng rộng rãi với tính năng đa dạng của nó. Do tính chất oxy hoá mạnh và độc hại, việc bảo quản axít nitoric đặc được đặc biệt coi trọng. Axít nitoric đặc thường được vận chuyển và bảo quản trong bình nhôm có độ tinh khiết cao. Trong axít nitoric đặc, nhôm dễ dàng thụ động tạo màng bảo vệ bền, đặc biệt khi khan nước, và ăn mòn ứng suất nứt gẫy (SCC) khó xảy ra.

Trong thực tế sản xuất, trong axít vẫn có một hàm lượng nước nhất định, ngay cả trong hỗn hợp axít và khí oxít nitơ. Hàm lượng này có thể tăng lên theo thời gian do hai nguyên nhân chính : axít nitoric đặc là chất háo nước, có thể hấp thụ nước mạnh mẽ trong môi trường và bản thân quá trình ăn mòn kim loại, mặc dù với tốc độ nhỏ trong axít đặc, vẫn sinh ra một lượng nước nhất định. Lượng nước trong axít có ảnh hưởng quyết định đến tốc độ ăn mòn và quá trình phá huỷ màng thụ động nhôm, ảnh hưởng trực tiếp đến công tác bảo quản, vận chuyển và an toàn lao động. Vì vậy nên quá trình ăn mòn nhôm có và không có lớp phủ bảo vệ cần được quan tâm nghiên cứu, góp phần đề xuất phương pháp, và nâng cao hiệu quả bảo vệ trong qua trình vận chuyển và bảo quản axít nitoric đặc.

Bài báo này trình bầy kết quả xác định ảnh hưởng của nước tới vận tốc ăn mòn nhôm có và không phủ teflon bằng phương pháp phân tích trọng lượng nhôm tan trong dung dịch.

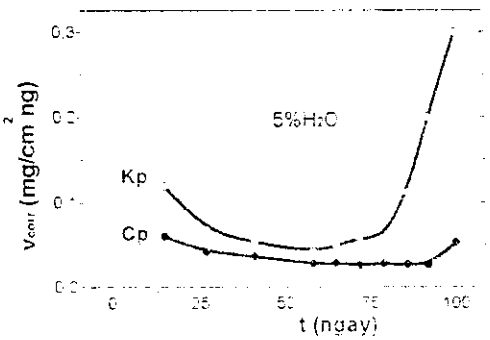
2. PHƯƠNG PHÁP THÍ NGHIỆM

Các mẫu thí nghiệm được chuẩn bị như sau : nhôm lá A_0 dầy 2mm được cắt với kích thước 15x50mm, được tẩy dầu mỡ, làm sạch bề mặt, sấy khô. Có hai loại mẫu : mẫu không phủ (Kp) và mẫu phủ màng bảo vệ teflon (Cp) bằng phương pháp nhiệt [1]. Mẫu được cân chính xác đến 10^{-4}g. Khối lượng ban đầu của mẫu ký hiệu là m_0.

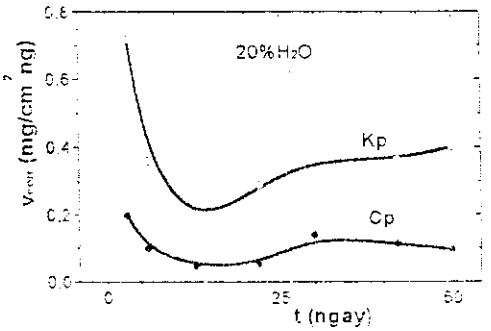
Các mẫu được thử nghiệm trong axít nitoric có các hàm lượng nước khác nhau : 5, 10, 15, 20%. Sau thời gian thử nghiệm nhất định, dung dịch thử nghiệm được sấy khô. Sản phẩm ăn mòn được phân tích bằng phương pháp khối lượng [2].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sự biến đổi tốc độ ăn mòn nhôm. mg/cm^{2}ngày, theo thời gian thử nghiệm trong axít nitoric đặc có 5% nước, với mẫu nhôm trần không phủ (Kp) và nhôm có màng phủ bảo vệ teflon (Cp) được giới thiệu trong hình 1. Kết quả thử nghiệm với mẫu axít có 20% nước được giới thiệu trong hình 2.



Hình 1. Biến đổi tốc độ ăn mòn nhôm V_{corr} theo thời gian thử nghiệm t trong axít nitoric có 5% nước, mẫu không (Kp) và có (Cp) phủ teflon.



Hình 2. Biến đổi tốc độ ăn mòn nhôm theo thời gian thử nghiệm trong dung dịch axít nitoric có 20% nước, mẫu không (Kp) và có (Cp) phủ teflon.

Khi hàm lượng nước tăng, tốc độ ăn mòn tăng lên rõ rệt. Dạng biến thiên của tốc độ ăn mòn v_{corr} của cả hai mẫu có và không phủ teflon trong hai dung dịch 5% và 20% nước về cơ bản đều có dạng giống nhau : Lúc đầu giảm dần đến giá trị ổn định trong thời gian khá dài. Sau đó tăng dần và giai đoạn cuối tăng nhanh. Có thể giải thích 3 giai đoạn biến đổi của v_{corr} như sau :

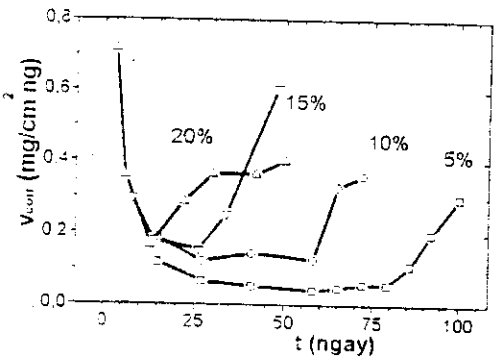
+ Giai đoạn đầu tốc độ ăn mòn giảm dần do màng thụ động được hình thành, dầy lên và ổn định cấu trúc theo thời gian thử nghiệm. Khi chất lượng bảo vệ của màng thụ động tăng, vận tốc ăn mòn nhôm sẽ giảm. Đây là thời kỳ hình thành lớp màng ôxít bảo vệ.

+ Giai đoạn trung gian : Tốc độ ăn mòn ít thay đổi, đây là thời kỳ lớp màng ôxít bảo vệ khá ổn định và phát huy tác dụng.

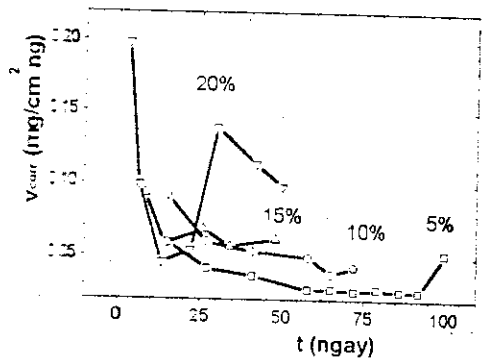
+ Giai đoạn cuối : Tốc độ ăn mòn tăng mạnh.Thời kỳ này màng ôxít bảo vệ bị phá huỷ từng phần, hàm lượng nhôm hoà tan trong dung dịch axít tăng nhanh. Một trong những nguyên nhân tham gia vào quá trình gia tốc ăn mòn là hàm lượng nước trong axít tăng lên theo thời gian thử nghiệm do quá trình ăn mòn nhôm trong axít tạo nên.

Riêng mẫu có 20% nước, sau 25 ngày thử nghiệm có hiện tượng tái thụ động bề mặt nhôm : v_{corr} tăng chậm (mẫu Kp hình 2.) và có chiều hướng đạt tới giá trị ổn định. Với mẫu có phủ v_{corr} khá nhỏ và giảm dần, sau đó tăng chậm tới giá trị ổn đinh và lại xuất hiện chiều hướng giảm đặc trưng cho quá trình tái thụ động.

Hình 3. và 4. giới thiệu sự phụ thuộc của tốc độ ăn mòn nhôm, không và có phủ teflon, vào thời gian thử nghiệm trong các dung dịch axít nitoric có hàm lượng nước khác nhau. Có thể thấy rõ là khi lượng nước tăng đến 20%, tốc độ ăn mòn ban đầu rất lớn, nhưng do mẫu nhôm bị thụ động nên v_{corr} giảm (hình 4.).



Hình 3. Biến thiên tốc độ ăn mòn nhôm không phủ teflon theo thời gian và lượng nước trong axít (% ghi trên đồ thị).

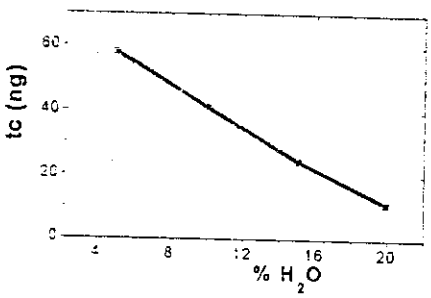


Hình 4. Biến thiên của vận tốc ăn mòn nhôm có phủ teflon theo thời gian và lượng nước trong axít (% ghi trên đồ thị)

Tác động của hàm lượng nước đến thời điểm xuất hiện điểm phá huỷ đầu tiên màng thụ động khá rõ rệt. Thời điểm này có thể coi là thời gian tới hạn tc. Sự biến thiên của tc theo hàm lượng nước trong axít được giới thiệu trong hình 5.

Hình 5.

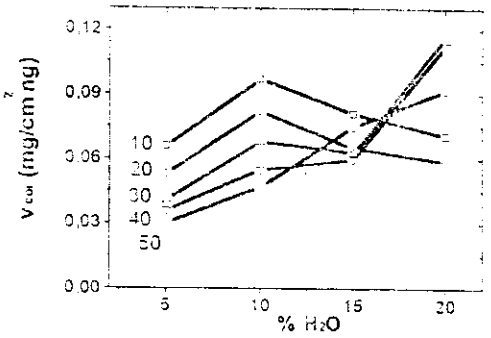
Biến thiên của thời gian ngâm mẫu tới hạn tc gây ăn mòn nhôm trong dung dịch axít nitoric đặc theo hàm lượng nước (%) trong axít. Mẫu không phủ teflon.



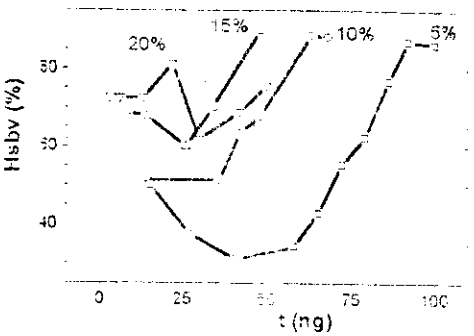
Hình 6. cho biết ảnh hưởng của hàm lượng nước tới tốc độ ăn mòn trong từng giai đoạn thử nghiệm. Sự tăng giảm khá phức tạp của v_{corr} chứng tỏ quá trình ăn mòn phức tạp của nhôm trong axít nitoric với các hàm lượng nước khác nhau. Hiện tượng thụ động phụ thuộc vào thời gian thử nghiệm và hàm lượng nước trong axít, nhưng không theo quy luật nhất định trong điều kiện thí nghiệm đã nêu.

Màng phủ bảo vệ teflon làm giảm tốc độ hoà tan nhôm, đặc biệt là đối với mẫu 5% nước. Có thể tính được hiệu suất bảo vệ (Hsbv) của màng phủ trong quá trình thử nghiệm (hình 7.). Hiệu suất bảo vệ tăng theo thời gian, và đạt giá trị cao nhất, như với các mẫu thử nghiệm trong dung dịch có hàm lượng nước thấp.

Giai đoạn đầu Hsbv của màng teflon, trong dung dịch có 5% nước, còn thấp, chủ yếu do tốc độ ăn mòn nhôm không có lớp phủ khá nhỏ, khi màng thụ động đang hình thành trong môi trường khan nước. Hsbv cao khi hàm lượng nước trong dung dịch cao và khi thời gian thử nghiệm tăng. Điều này cho phép khẳng định vai trò quan trọng của màng phủ teflon, nhất là khi môi trường bị nhiễm nước trở lên có tính xâm thực mạnh. Có thể cho rằng màng phủ bảo vệ teflon càng có vai trò quan trọng khi điều kiện môi trường ăn mòn càng khắc nghiệt.



Hình 6. Biến thiên của tốc độ ăn mòn trong từng giai đoạn thử nghiệm (10, 20, ...50 ngày) theo hàm lượng nước (%) trong axít



Hình 7. Giao động của hiệu suất bảo vệ (Hsbv) của màng teflon theo thời gian. Dung dịch có 5-20% nước (số ghi trên đồ thị).

4. KẾT LUẬN

1. Bằng phương pháp phân tích hàm lượng nhôm tan trong dung dịch, qúa trình ăn mòn và thụ động nhôm có và không có màng phủ bảo vệ teflon trong axít nitoric đặc có hàm lượng nước khác nhau được xác định : Quá trình ăn mòn diễn ra theo ba giai đoạn : 1. Hoà tan thụ động, đặc trưng bằng việc giảm dần tốc độ ăn mòn. 2. Giai đoạn ổn định, tốc độ ăn mòn không tăng. 3. Giai đoạn màng thụ động bị phá huỷ từng phần, đặc trưng bằng việc gia tăng tốc độ ăn mòn theo thời gian.
2. Tốc độ ăn mòn của mẫu có lớp phủ bảo vệ giảm rõ rệt cả về giá trị tuyệt đối và đặc biệt về thời gian diễn biến từng giai đoạn ăn mòn : - giai đoạn 1 và giai đoạn 2 kéo dài hơn so với mẫu không phủ. Một số mẫu chưa thấy xuất hiện giai đoạn thứ 3 với đặc điểm tốc độ ăn mòn tăng theo thời gian trong quá trình thử nghiệm.
3. So sánh tốc độ ăn mòn tại thời điểm cuối cho thấy với mẫu nhôm có lớp phủ bảo vệ tốc độ ăn mòn đã giảm từ 7 đến 9 lần. Điều đó phù hợp với kết quả ghi trên đồ thị Hiệu suất bảo vệ : hiệu suất bảo vệ tăng khoảng 8-9 lần với màng phủ teflon.
4. Nghiên cứu sâu hơn về cơ chế ăn mòn, thụ động nhôm trong axít nitoric đặc sẽ cho phép xác định được hàm lượng nước tới hạn trong axít gây ăn mòn, đồng thời có thể xác định cơ chế ăn mon nhôm và cơ chế bảo vệ của màng phủ teflon trên nền màng thụ động kim loại trong môi trường axít xâm thực mạnh và đậm đặc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Phạm Huy Quỳnh và cộng sự, Báo cáo khoa học " Nghiên cứu công nghệ tạo lớp phủ bảo vệ...", Viện KTPKKQ, 1999.
[2]. Okislitel AK-27I, technotreski uslovenhia, izd. No3/28834P-[illegible].
[3]. Tetrafloroetylen Polymers, Vol. 13 encyclopedia of polymer science and technology 1970, Polytechnic Institut of Brooklyn.
[4]. Dr. M. W. Ranney, Fluorocarbon resins, Newjergey, USA, 1971.

KHẢO SÁT VÀ BƯỚC ĐẦU ĐÁNH GIÁ TÌNH HÌNH NHIỄM KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC NGẦM KHU VỰC HÀ NỘI.

Trần Hồng Côn, Khoa Hóa học, ĐHKHTN, Đại học Quốc gia Hà nội
Nguyễn Thị Chuyền, Khoa Hóa học, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên,
Đồng Kim Loan, Khoa Môi trường, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên.

Summary:

The heavy metals contamination in underground water of Hanoi area was investigated through 3 months of second quarter 1999. The results showed out some well-fields were contaminated by arsenic, manganes and mercury. The trend of relationship between concentration of arsenic, iron and manganes was showed and discussed.

Từ xa xưa cho tới gần đây con người đã sử dụng nguồn nước mặt làm nước sinh hoạt hàng ngày. Nhưng cùng với sự phát triển dân số, việc trồng trọt, chăn nuôi cũng phát triển theo và đặc biệt khi nền đại công nghiệp ra đời và lớn mạnh nhanh chóng thì nguồn nước mặt đã bị ô nhiễm. Đứng trước tình hình đó, trước hết là các nước phát triển đã tìm đến nước ngầm làm nguồn thay thế. Nước ngầm đã được coi là nguồn nước sạch vi sinh vật gây bệnh cũng như các chất độc hại khác mang nguồn gốc nhân tạo. Nhưng một điều ít được quan tâm đó là hàm lượng kim loại nặng. Gần đây do những phát hiện về các triệu chứng lâm sàng trên những người dân sử dụng nước ngầm tại những vùng nhiễm kim loại nặng; những nghiên cứu khảo sát mới bắt đầu được thực hiện [1]. Về những tác hại gây ra bởi các kim loại nặng trong nước ngầm đã được điều tra tương đối chi tiết tại Tây Bangal, Bangladesh và đây là một thí dụ minh chứng cụ thể [2, 3, 4].

Nhận thấy có sự giống nhau về quá trình kiến tạo và gần gũi về mặt địa lý giữa đồng bằng sông Hồng và đồng bằng Tây Bangal, từ năm 1998 tới nay, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu, điều tra về sự có mặt của một số kim loại nặng trong nước ngầm khu vực Hà nội thuộc lưu vực đồng bằng sông Hồng.

Trước hết chúng tôi tiến hành lấy mẫu tại tám bãi giếng lớn của tám nhà máy nước chính của Hà nội là Lương Yên, Tương Mai, Ngô Sỹ Liên, Ngọc Hà, Yên Phụ, Hạ Đình, Pháp Vân và Mai Dịch. Mẫu nước ngầm được lấy tại các giếng đang khai thác trước khi vào dàn mưa và được bảo quản bằng HNO_3 đặc (3 ml cho 1 lít mẫu). Để phân tích kim loại nặng, mẫu được xử lý bằng bằng các phương pháp phù hợp và định mức tới thể tích cần thiết bằng nước cất hai lần.

Quá trình phân tích được thực hiện trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA-6800 Shimadzu, Nhật Bản và thiết bị hydrua hóa hơi HVG-1 Shimadzu.

Các nguyên tố Fe, Mn, Cu, Cd, Ni, Pb được phân tích bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử ngọn lửa với các dung dịch ổn định phù hợp. Hg được phân tích bằng hấp thụ nguyên tử kết hợp kỹ thuật hóa hơi lạnh trên thiết bị HVG-1. As được phân tích bằng hấp thụ nguyên tử ngọn lửa kết hợp kỹ thuật hydrua hóa trên thiết bị HVG-1.

Trong thời gian ba tháng liên tục, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu, khảo sát chất lượng nước ngầm trong tám bãi giếng nói trên và đã thu được các kết quả như trên bảng 1 đến 3.

Theo các số liệu trên các bảng kết quả thì có thể thấy rằng một số bãi giếng khai thác nước ngầm cho Hà nội bị nhiễm sắt, mangan và asen khá nặng so với tiêu chuẩn Việt nam về nước ngầm như là Mai dịch, Ngọc hà, Ngô sỹ liên (nhiễm Mn) và Yên phụ, Hạ đình, Pháp vân (nhiễm asen).

Bảng 1. Hàm lượng trung bình các kim loại nặng trong nước ngầm tại các bãi giếng Hà nội trong tháng 4 năm 1999.

Stt	*Bãi giếng*	*Hàm lượng các kim loại nặng (ppb)*							
		Fe	Mn	As	Hg	Pb	Cd	Cu	Ni
1	Lương yên	4520	301	67,1	0,94	11,3	2,91	42,8	11,3
2	Tương mai	1320	201	79,9	1,48	15,8	2,56	16,7	10,4
3	Ngô sỹ liên	890	502	53,2	1,02	17,2	2,75	13,5	9,1
4	Ngọc hà	911	1102	51,3	1,11	23,1	3,15	13,5	10,2
5	Yên phụ	5121	402	436,2	0,89	24,9	3,02	16,8	10,4
6	Hạ đình	7610	101	269,4	1,10	23,7	2,51	49,9	7,9
7	Pháp vân	4680	112	322,2	1,17	18,8	2,25	19,91	4,5
8	Mai dịch	322	602	48,1	1,00	21,3	2,21	14,7	3,2

Bảng 2. Hàm lượng trung bình các kim loại nặng trong nước ngầm tại các bãi giếng Hà nội trong tháng 5 năm 1999.

Stt	*Bãi giếng*	*Hàm lượng các kim loại nặng (ppb)*							
		Fe	Mn	As	Hg	Pb	Cd	Cu	Ni
1	Lương yên	4620	510	68,4	0,76	35,3	2,41	6,5	5,2
2	Tương mai	890	240	76,2	1,03	37,3	2,46	9,4	4,9
3	Ngô sỹ liên	896	1220	52,6	1,14	41,1	2,95	7,1	20,8
4	Ngọc hà	672	1250	40,5	1,11	23,1	3,15	13,5	10,2
5	Yên phụ	5002	520	372,4	0,76	42,2	2,44	26,5	5,8
6	Hạ đình	9100	160	292,1	1,01	40,5	2,52	6,8	7,7
7	Pháp vân	4310	140	374,4	1,85	70,9	2,24	9,1	5,6
8	Mai dịch	142	1160	48,3	1,01	39,4	2,08	5,0	5,7

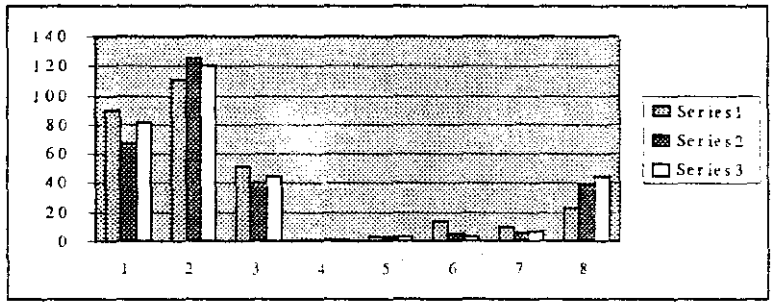
Bảng 3. Hàm lượng trung bình các kim loại nặng trong nước ngầm tại các bãi giếng Hà nội trong tháng 6 năm 1999.

Stt	*Bãi giếng*	*Hàm lượng các kim loại nặng (ppb)*							
		Fe	Mn	As	Hg	Pb	Cd	Cu	Ni
1	Lương yên	6930	502	55,1	0.41	42,8	2,21	15,4	7,8
2	Tương mai	1110	350	31,3	0,81	32,8	2,39	9,5	6,1
3	Ngô sỹ liên	670	1060	30,3	0,65	42,4	2,20	8,6	6,2
4	Ngọc hà	820	1200	44,5	0,56	43,8	2,55	6,2	6,6
5	Yên phụ	5467	502	412,3	0,51	44,0	2,67	4,6	6,3
6	Hạ đình	8830	150	218,8	2,21	44,7	2,77	4,3	9,4
7	Pháp vân	4010	202	303,8	3,02	42,7	2,24	3,2	7,6
8	Mai dịch	260	1310	42,2	0,56	51,5	2,28	3,6	6,1

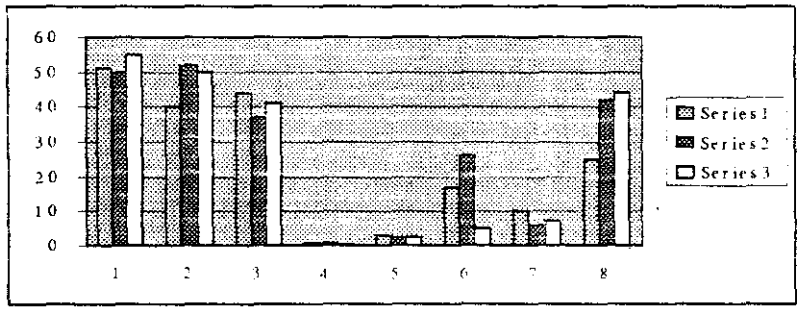
Bảng 4. Hàm lượng trung bình các kim loại nặng trong 3 tháng quý hai năm 1999.

S tt	*Bãi giếng*	*Hàm lượng các kim loại nặng (ppb)*							
		Fe	Mn	As	Hg	Pb	Cd	Cu	Ni
1	Lương yên	2154	401	57,74	0,85	33,73	2,51	21,53	8,07
2	Tương mai	5352	262	78,05	1,11	31,85	2,47	11,85	7,10
3	Ngô sỹ liên	1112	938	52,80	1,08	33,62	2,63	7,72	11,93
4	Ngọc hà	823	1202	42,40	1,13	35,37	2,94	7,50	7,56
5	Yên phụ	4687	420	404,3	0,82	37,02	2,70	15,94	7,48
6	Hạ đình	8513	142	208,7	1,06	36,32	2,61	20,32	8,31
7	Pháp vân	4324	153	348,3	1,51	44,12	2,24	10,73	5,89
8	Mai dịch	263	1020	48,24	1,01	34,06	2,19	7,77	5,46

Chúng ta lấy kết qủa phân tích kim loại nặng của hai bãi giếng đại diện cho hai nhóm nói trên là Ngọc hà và Yên phụ, đem biểu diễn trên biểu đồ hình 1 và hình 2. Từ trên biểu đồ chúng ta thấy rõ hơn: đối với nhóm kim loại nặng có hàm lượng cao (Fe, Mn và As) thì sự dao động về nồng độ theo các tháng nhỏ, không quá 25% và dường như có sự đồng điệu giữa Fe và As còn giữa Mn và As thì ngược lại. Đối với nhóm các kim loại nặng có hàm lượng thấp thì sự dao động về nồng độ giữa các tháng khá lớn và hầu như không có quy luật nào cả.

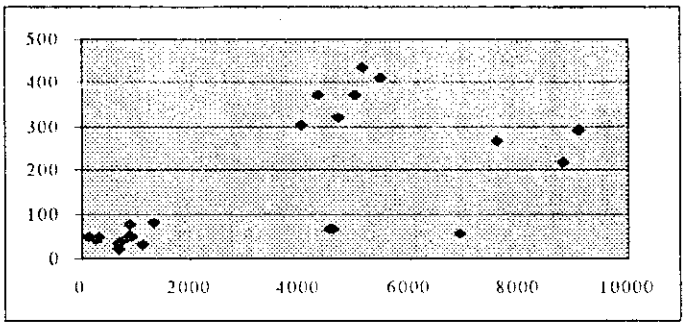


Hình 1. Hàm lượng các KLN trong bãi giếng Ngọc Hà (quý 2 1999)
(Hàm lượng Fe và Mn trên các biểu đồ đã giảm đi 10 lần)

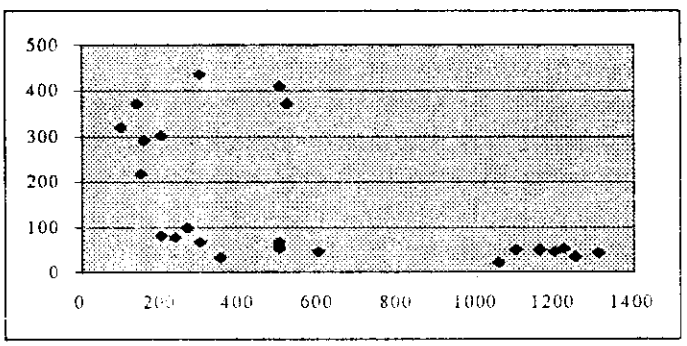


Hình 2. Hàm lượng các KLN trong bãi giếng Yên Phụ (quý 2 1999)
Series 1: tháng 4; Series 2: tháng 5; Series 3: tháng 6.
Hàm lượng Fe và Mn và As trên các biểu đồ đã giảm đi 10 lần.
Các cột: 1= Fe, 2=Mn, 3=As, 4=Hg, 5=Cd, 6=Cu, 7=Ni và 8=Pb

Nếu đem biểu diễn quan hệ giữa nồng độ của sắt với asen và mangan với asen trong nước ngầm tại các bãi giếng đang khai thác của Hà nội, chúng ta thu được biểu đồ trên hình 3 và 4.



Hình 3. Tương quan giữa hàm lượng Fe và As trong nước ngầm Hà nội



Hình 4. Tương quan giữa hàm lượng Mn và As trong nước ngầm Hà nội

Nhìn trên biểu đồ hình 3 và 4 chúng ta có thể thấy mmọt sự phụ thuộc lẫn nhau gần như theo một xu hướng là nơi nào hay thời điểm nào mà hàm lượng sắt trong nước ngầm cao thì hàm lượng asen tại đó cũng cao và đối với mangan thì gần như là ngược lại; ở nơi nào hàm lượng mangan cao dường như hàm lượng asen lại giảm. Tất nhiên đây chỉ là xu hướng bởi vì nó không chính xác cho mọi trường hợp. Muốn nghiên cứu và khảo sát để có thể rút ra những quy luật về sự tồn tại, cơ chế phát sinh, sự di chuyển v.v. của các kim loại nặng trong các tầng nước ngầm thì cần phải đầu tư nhiều hơn nữa về mọi mặt. Trên đây chỉ là những kết quả dầu tiên chúng tôi xin được nêu ra để các đồng nghiệp thamkhảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. SADW, COT, BEST, CLS and NRC, Arsenic in Drinking Water, National Academy Press, Washington, Dc, 1999.
2. Nickson R. T. et al. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal, Applied Geochemistry, 15 (2000)
3. J. W. Moore, S. Ramamoorthy. Heavy metals in Natural Water. Springer- Verlag, NY, Berlin, Heideberg, Tokyo, 1984.
4. BGS Main Report, Groundwater studies for arsenic contamination in Bangladesh, January 1999.

KIM LOẠI NẶNG TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC. MỘT SỐ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ TẠI KHU VỰC HÀ NỘI.

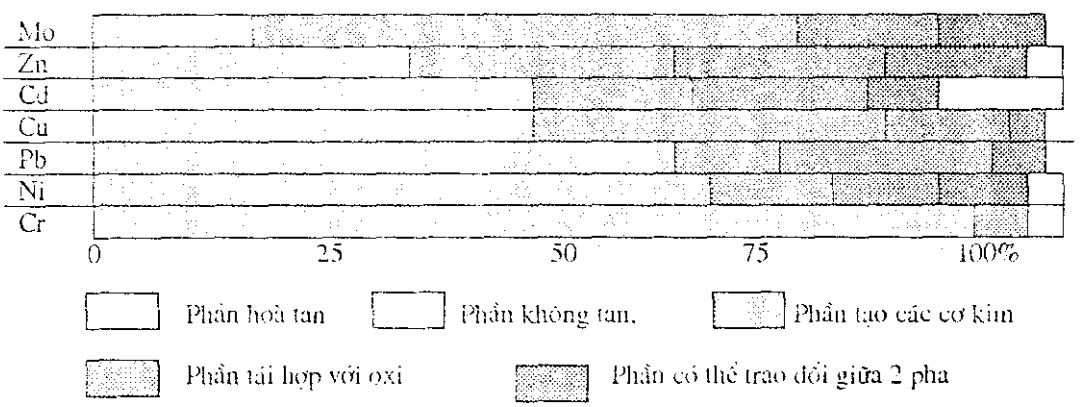
Trần Hồng Côn, khoa Hóa học, Trường ĐH KH TN, Đại học Quốc gia hà nội,
Đồng Kim Loan, khoa Môi trường, Trường ĐH KH TN, ĐH Quốc gia Hà nội,
Chu Thị Thu Hiền, khoa Hóa học, Trường ĐH KH TN, ĐH Quốc gia Hà nội.

Summary:
The existence of heavy metals in water was influenced by many natural and artificial effects and by different equilibria of them with their around environment. The heavy metals' process in nature was described and discussed. Some analyzed results of heavy metals in water of Hanoi's area were showed in the article as a example or a warning.

1. SỰ TỒN TẠI CỦA CÁC KIM LOẠI NẶNG (KLN) TRONG NƯỚC.

Sự có mặt của các KLN trong nước là do hai nguồn cung cấp chính: (1) là nguồn tự nhiên, tạo nên do sự di chuyển, sự giải thoát sinh hóa tự nhiên và các cân bằng giữa pha lỏng là nước và pha rắn là bùn, đất đá với bản chất của chúng trong các tầng, các đới và các vùng xác định, (2) là nguồn tạo ra do các hoạt động của con người làm thay đổi cân bằng vốn có của tự nhiên.

Trước hết nói về nguồn tự nhiên, do phong hóa và các quá trình sau phong hóa. Các khoáng vật chứa KLN bị hòa tan có thể đi ngay vào nước ngầm, nếu sự phong hóa xảy ra ngay trong các tầng đất ngập nước cùng với sự tăng giảm mực nước theo mùa; và nếu sự phong hóa xảy ra trên bề mặt trái đất thì các phần tử chứa KLN tan ra ấy trước hết đi vào tầng nước mặt. Phần lớn các ion KLN này sẽ bị thủy phân hoặc tái kết hợp với ion sunphua, phốt phát, sunphát hoặc cácbonát... để trở về trạng thái không tan; hoặc bị hấp phụ lên trên bề mặt các hạt chất rắn và lắng xuống các tầng đáy. Tại đây các quá trình sinh hóa yếm khí xảy ra sẽ làm một phần KLN tan trở lại nước ngầm. Một phần KLN khác ở dạng tan hoặc do được tạo phức tan với các chất hữu cơ sẽ vẫn tồn tại trong nước và phát tán theo đường đi của nước. Sự cân bằng này đối với mỗi nguyên tố khác nhau rất khác nhau và chúng được quyết định bởi tính chất lý hóa học của chính các kim loại nặng và bản chất của môi trường xung quanh chúng [1,2]. Để có sự minh họa, chúng ta có thể tham khảo trên hình1.



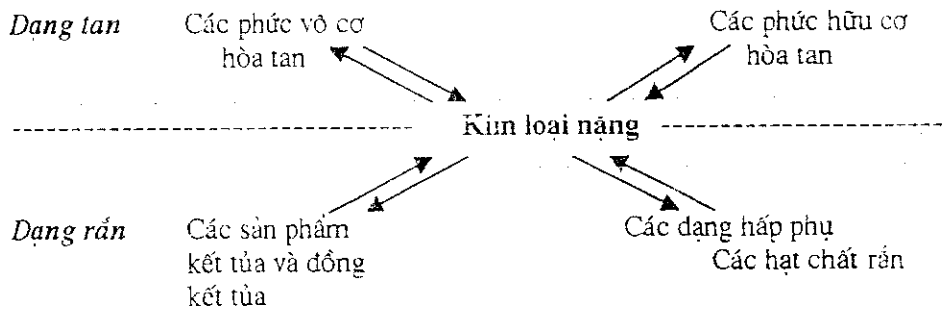
Hình 1. Tỷ lệ cân bằng dữa các dạng tồn tại của một số KLN trong tự nhiên [2].

Các hạt chất rắn- sản phẩm của quá trình phong hóa và các qua trình tiếp sau- đặc trưng nhất là những phần tử của sắt và mangan có thành phần kiểu $Fe_2O_3.nH_2O$ và $MnO_2.nH_2O$ hoặc các hạt khoáng sét mịn có khả năng hấp phụ rất mạnh. Bản thân chúng trôi theo các sông suối, hấp phụ các KLN hoặc các phần tử khác rồi bị lắng đọng trong các thung lũng hay bồi đắp nên các vùng đồng bằng châu thổ. Trong các tầng đáy hoặc các tầng sa lắng bị vùi lấp, quá trình phân hủy yếm khí xảy ra. Một mặt tạo ra các chất hữu cơ có phân tử lượng nhỏ hơn từ các động thực vật chết có khả năng tạo phức hoặc CO_2, CH_4...; mặt khác tạo ra môi trường khử. Chính trong môi trường khử này, các hạt chất rắn tạo nên từ các KLN có hóa trị cao và các phần tử hấp phụ trên chúng sẽ dần dần bị khử xuống mức hóa trị thấp hơn. Lúc này các quá trình hòa tan, giải hấp và tạo phức sẽ xảy ra và đưa các KLN vào nước ngầm [3, 4].

Thí dụ như Fe(III) hydroxit hấp phụ arsenat - $[Fe(OH)_3]_n.Fe.AsO_4$ - có quá trình tạo thành các sản phẩm tan như sau:

$$Fe(OH)_3 + e + H^+ \Longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2O$$
$$Fe(OH)_2 \Longleftrightarrow Fe^{2+} + 2(OH^-)$$
$$Fe^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O \Longrightarrow Fe(HCO_3)_2 + 2H^+$$
$$Fe(HCO_3)_2 \Longleftrightarrow Fe^{2+} + 2HCO_3^-$$
$$AsO_4^{-3} + 2e + 2H^+ \Longrightarrow AsO_3^{3-} + H_2O$$

Như vậy có thể nói rằng sự tồn tại của các KLN trong nước ngầm gắn bó mật thiết với các quá trình xảy ra trong các tầng đất và sự cân bằng giữa hai pha đất đá và nước. Các cân bằng có thể được biểu thị bằng sơ đồ sau:



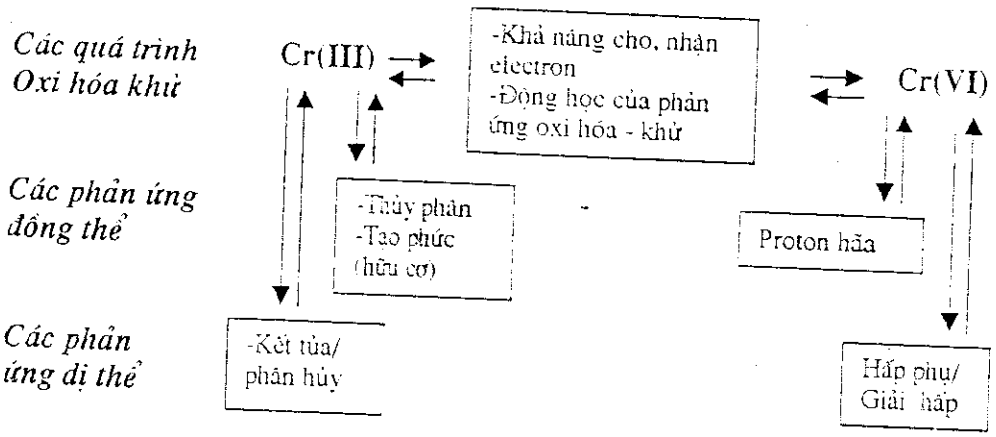
Thực tế, một số dạng tồn tại của KLN có thể xác định được và kiểm soát được hành vi của chúng; song có nhiều dạng không thể xác định được trạng thái cân bằng của chúng cũng như các quá trình biến đổi và vận chuyển kể cả trong một môi trường hạn định.

Đối với nguồn gây ô nhiễm KLN nhân tạo, trước hết phải kể đến công nghiệp khai khoáng luyện kim và đốt nhiên liệu hóa thạch. Các hóa chất mỏ, các chất tan và bùn từ các lò khai thác sẽ đi theo các nguồn nước và thực hiện quá trình biến đổi cũng như nhiễm bẩn các nguồn nước. Các chất khí hay hơi từ các lò đốt, luyện kim loại đi vào không khí, qua quá trình lắng đọng khí quyển cũng sẽ đi vào các nguồn nước. Đó là những nguồn có thể gây ô nhiễm trên diện rộng. Bên cạnh đó cũng còn phải kể đến các nguồn thải cục bộ từ các cơ sở sản xuất. Đối với nguồn nước thải chứa KLN; trừ một vài KLN có dạng tan tồn tại bền vững hơn trong môi trường nước tự nhiên, còn hầu hết chúng đều bị thủy phân hay tạo thành các dạng hợp chất ít tan như các sunphua, cacbonat, photphat... và lắng xuống đáy mương hay cống dẫn.

Các chất có mức oxi hóa cao thường sẽ bị khử về hóa trị thấp hơn rồi sau đó mới tham gia vào các phản ứng kết tủa khác như trường hợp CrO_4^{-2}.

$$CrO_4^{-2} + 3e + 8H^+ \Longrightarrow Cr(III) + 4H_2O$$
$$Cr(III) + 3H_2O \Longrightarrow Cr(OH)_3 + 3H^+$$

Khi nghiên cứu các dạng của Cr trong môi trường, Richard và Bourg đã đưa ra sơ đồ như sau [2]:



Các quá trình nhiễm bẩn KLN của nước ngầm từ nước mặt thường trực tiếp xảy ra thông qua các dạng tan của KLN thẩm thấu qua các tầng đất. Quá trình này đơn giản hơn so với sự nhiễm bẩn KLN thông qua các cân bằng dị thể trong lòng đất.

Khi nguồn nước mặt ngày càng bị ô nhiễm nặng hơn cùng với sự phát triển của xã hội loài người thì nước ngầm được coi là nguồn nước lý tưởng dùng cho sinh hoạt. Nhưng với công nghệ xử lý kinh điển, nguồn nước cấp từ nước ngầm vẫn còn sự đe doạ của các KLN khác ngoài Fe.

2. MỘT SỐ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH KLN TRONG NƯỚC AO HỒ VÀ NƯỚC NGẦM KHU VỰC HÀ NỘI.

Sau một thời gian nghiên cứu và theo dõi hiện tượng nhiễm KLN cũng như sự thay đổi hàm lượng của chúng trong nước thuộc khu vực Hà nội, chúng tôi đã thu được một số kết quả, góp phần cho những định hướng nghiên cứu tiếp tục trong thời gian tới.

Một số kết quả phân tích hàm lượng các KLN trong nước ao hồ khu vực Hà Nội, được thể hiện trên bảng 1.

Như kết qủa trên bảng 1 chúng ta thấy nếu so sánh với tiêu chuẩn Việt nam loại A đối với nước mặt thì tất cả các ao hồ Hà nội đều đã bị ô nhiễm KLN, đặc biệt là asen, thủy ngân và chì.

Đối với nước ngầm khu vực Hà Nội, chúng tôi đã tiến hành theo dõi và thu được các kết quả khá thú vị trên các bảng 2, 3.

Nhìn chung hàm lượng các KLN trong nước ngầm khu vực Hà Nội dao động khá mạnh giữa các bãi giếng và theo các tháng trong năm. Chúng tôi cố gắng tìm ra một quy luật nào đó cho chung KLN song chưa đạt được kết quả như mong muốn. Có một hiện tượng đáng chú ý là các bãi giếng có hàm lượng sắt thấp thì hàm lượng mangan lại cao như Mai dịch, Ngọc hà, Ngô sỹ liên và ngược lại như Hạ đình, Pháp vân, Tương mai, Yên phụ. Đây là hiện tượng tương đối rõ nhất cần được nghiên cứu

thêm. Đối với một số KLN như Cd, Cu, Ni, Pb và Hg ở một số bãi giếng gần như tuân theo quy luật là: Hàm lượng cao trong mùa khô và đầu mùa mưa và thấp hơn vào mùa mưa. Nhưng đối với các KLN thường có hàm lượng cao trong nước ngầm như Fe, Mn và As thì quy luật đó hầu như không tồn tại. Sự nhiễm KLN trong các nguồn nước thuộc khu vực Hà nội là thực tế và cần được quan tâm nghiên cứu tiếp tục.

Bảng 1. Hàm lượng các KLN trong nước các ao, hồ Hà nội (4-5/1999)

Các ao, hồ	Nồng độ các KLN (ppb)							
	As	Hg	Pb	Cd	Cu	Ni	Mn	Fe
Hồ Tây	90.53	1.16	43.54	3.08	55.24	24.42	159.70	681.20
Hồ Đống đa	66.51	1.71	45.62	3.22	3.56	2.98	44.96	567.51
Th. Cong	69.47	0.27	58.32	3.68	6.14	11.02	43.46	162.63
Thu Le	40.43	0.25	51.80	3.96	17.84	6.64	55.98	323.81
Giang Vo	72.67	1.07	56.68	4.30	4.00	14.22	75.56	254.60
N. Khanh	88.96	2.23	62.28	5.20	7.60	7.00	83.64	261.00
Bay Mau	145.34	2.61	59.84	4.72	7.04	5.64	54.94	205.70
H. Kiem	78.45	2.61	56.40	3.94	8.66	5.64	50.40	513.03
V.Chuong	113.70	1.49	57.48	5.12	5.98	31.28	752.44	786.14
Th. Nhan	96.53	2.35	62.86	5.52	8.34	206.78	201.74	286.10
D. Giang	32.67	2.33	64.28	4.76	5.64	8.54	577.94	613.78
Thuy Van	190.64	1.81	58.70	4.70	6.40	37.46	95.88	457.11
Van Dien	1300.70	2.42	65.36	3.12	3.40	25.42	355.80	620.83
Nh. Chinh	169.22	2.14	62.14	3.68	2.46	9.88	93.52	166.80
Van Tri	156.31	1.79	63.12	3.02	3.78	104.14	104.22	685.80
Yen So	216.48	1.79	9.11	275.7	1.112	174.40	7.59	26.49
TCVN (A)	50	1	50	10	160	100	100	1000

Bảng 4. Hàm lượng trung bình các KLN trong nước ngầm khu vực Hà nội trong 6 tháng đầu năm 1999.

Bãi giếng	Hàm lượng trung bình các KLN (ppb)							
	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Hg	As
Luong Yen	2.52	13.07	2149	366	5.77	28.34	0.67	60.37
Tuong Mai	2.07	8.25	5640	264	5.21	27.59	1.00	61.76
Ngo Sy Lien	2.20	3.99	1203	858	7.13	27.49	0.82	41.89
Ngoc Ha	2.03	14.48	600	1627	5.84	30.42	0.78	40.24
Yen Phu	2.40	9.04	4776	379	5.60	28.85	0.70	396.37
Ha Dinh	1.06	8.79	8329	123	7.15	28.85	1.43	263.87
Phap Van	1.57	5.49	4496	112	5.29	43.35	1.21	342.17
Mai Dich	1.62	4.66	500	951	5.40	28.81	0.86	36.25
TCVN (A)	10	100	1000	500	-	50	1	50

TÀI LIỆU THAM KHẢO.

1. Nickson R. T. et al. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal, Applied Geochemistry, 15 (2000)

2. J. W. Moore, S. Ramamoorthy, Heavy metals in Natural Water. Springer- Verlag, NY, Berlin, Heidelberg, Tokyo, 1984.

3.SADW, COT, BEST, CLS and NRC, Arsenic in Drinking Water, National Academy Press, Washington, Dc, 1999.

4. W. Salomons, U. Forstner, P. Mader. Heavy Metals. Problems and Solutions, Springer, 1995.

PHƯƠNG PHÁP TẠO MÀNG QUANG XÚC TÁC TiO_2 TRÊN SILICAGEL, THỦY TINH VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHÂN HỦY CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

TiO_2 COATINGS METHOD ON THE SURFACE OF SILICAGELS AND GLASSES FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS

Nguyễn Thị Huệ* H.Taoda**

*Viện Hoá học -Trung tâm KHTN&CNQG

** Phòng vật liệu đa chức năng- Viện Nghiên cứu Công nghiệp Quốc gia Nagoya, Nhật bản

Abstract

Titanium dioxide thin films were prepared by sol-gel method using a mixed solution of tetraizopropoxide titanium Ti(O-i- C_3H_7)$_4$, diethanolamine (DEA) 0.5 mol.l^{-1} and ethanol 98%. TiO_2 coatings were prepared on glass substrates by dip-coating method with a withdrawal speed of 100mm.min^{-1}. XRD analysis has shown that after several cycles from dip-coating to annealing the films were crystallized in the TiO_2-anatase lattize. The last enables the photocatalytic efficiency of the films be increated. This was confirmed through the study of photocatalytic treatment of some organic compounds with an efficiency as high as 95%.

Using different kinds of the substrates for the TiO_2 dip-coating, in particular porous silicagel supports has considerably enhanced the ability of photocatalytic effect. Consequently, suggesting the application of these coating for the treatment of waste water and purification of the air.

Tóm tắt

Màng mỏng dioxit Titan (TiO_2) được chế tạo bằng phương pháp sol -gel sử dụng hỗn hợp dung dịch tetraizopropoxide titanium Ti(O-i- C_3H_7)$_4$, nồng độ dietlhanolamin (DEA) nồng độ 0.5 mol/l và ethanol 98%. Lớp màng TiO_2 được hình thành nhờ quá trình nhúng phủ, tốc độ nhúng 100mm/phút. Phân tích cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ tia X cho thấy: sau nhiều chu kỳ nhúng-kéo-ủ nhiệt, màngTiO_2 đã hình thành dưới dạng tinh thể anatase. Nhờ đó hiệu suất quang xúc tác của màng được tăng lên. Điều này được chứng minh qua quá trình khử một số các hợp chất hữu cơ. Hiệu suất phân huỷ đạt 95%.

Việc phủ lớp màng TiO_2- anatase trên các loại vật liệu khác nhau, đặc biệt là trên các hạt silicagel đã làm tăng đáng kể khả năng xúc tác trong quá trình khử. Do vậy có thể ứng dụng rất tốt trong xử lý và làm sạch nước, khí và môi trường.

I. Mở đầu

Nhờ tính chất quý báu của TiO_2 là quang xúc tác nên TiO_2 được ứng dụng rất nhiều trong quá trình làm sạch nước, khí và sử lý các nguồn nước thải nhất là sử dụng TiO_2 để phân huỷ các hợp chất hoá học có hại trong nước và các hợp chất gây mùi cũng như giữ cho vật dụng khỏi nấm mốc và nhiễm khuẩn [1-3]. TiO_2 ở dạng bột cũng có tính quang xúc tác tuy nhiên việc xử lý này gặp nhiều bất tiện trong quá trình thu hồi bột TiO_2. Màng TiO_2 đã giải quyết được vấn đề này. Ưu điểm của màng này là không độc, không mùi sử dụng được nhiều lần, thao tác nhanh gọn chi phí hợp lý và hiệu quả cao. Loại màng này cho khả năng quang xúc tác cao, nhất là khi chúng được phủ trên các hạt silicagel vì silicagel có đặc điểm là xốp, có diện tích tiếp xúc rộng[4].

Trong bài này chúng tôi đề cập đến quá trình tạo màng trên đế thuỷ tinh và các hạt silicagel, phân tích cấu trúc tinh thể của màng TiO_2 và nghiên cứu hiệu ứng quang xúc tác qua quá trình khử một số hợp chất hữu cơ.

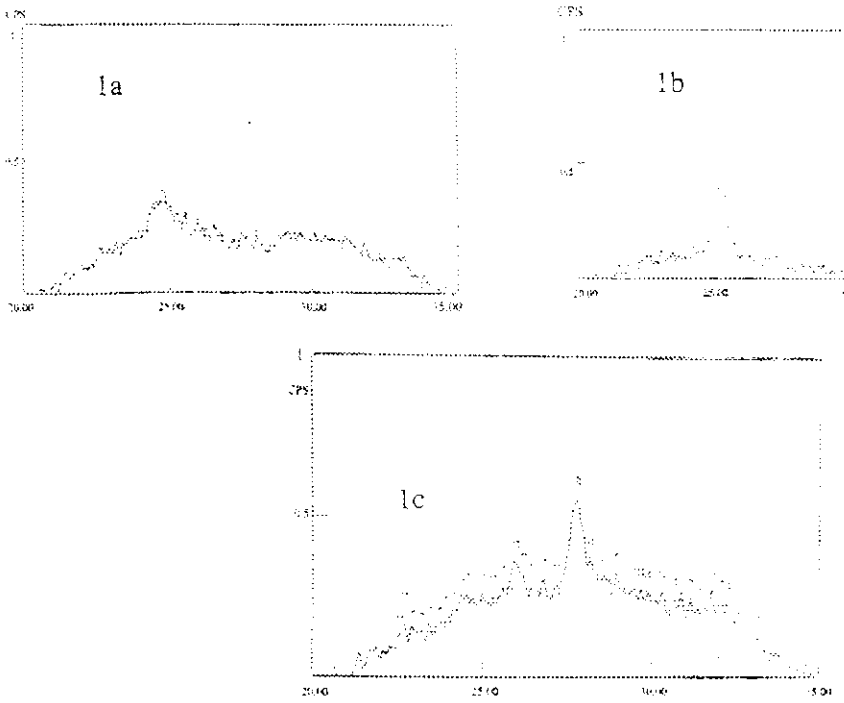
II. Kết quả và biện luận

1) ***Phương pháp chuẩn bị và đặc tính của màng TiO_2***

Phương pháp Sol-gel được sử dụng để chế tạo màng mỏng TiO_2. Đi từ nguyên liệu đầu là dung dịch tetraizopropoxide titanium $Ti(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$ có nồng độ 0,5 mol/l, diethanolamin (DEA) 0,5 mol/l và ethanol nồng độ 98% [5]. Quá trình nhúng phủ lớp TiO_2 trên đế silicagen hoặc trên đế thuỷ tinh đã được khảo sát. Các hạt silicagen được chọn là những hạt tròn đều có đường kính từ 3-5 mm. Sau khi nhúng trong dung dịch tạo màng, các hạt này được làm khô tự nhiên trong không khí 6 đến 7 giờ hoặc làm khô trong chân không ở 100°C trong 30 phút sau đó đưa vào ủ nhiệt.

Các đế thuỷ tinh có kích thước 26mmx76mmx3mm được gắn trên giá có thể di chuyển với vận tốc không đổi với tốc độ nhúng 100mm/phút. Để khô trong không khí khoảng 20 phút sau đó đưa vào ủ nhiệt.

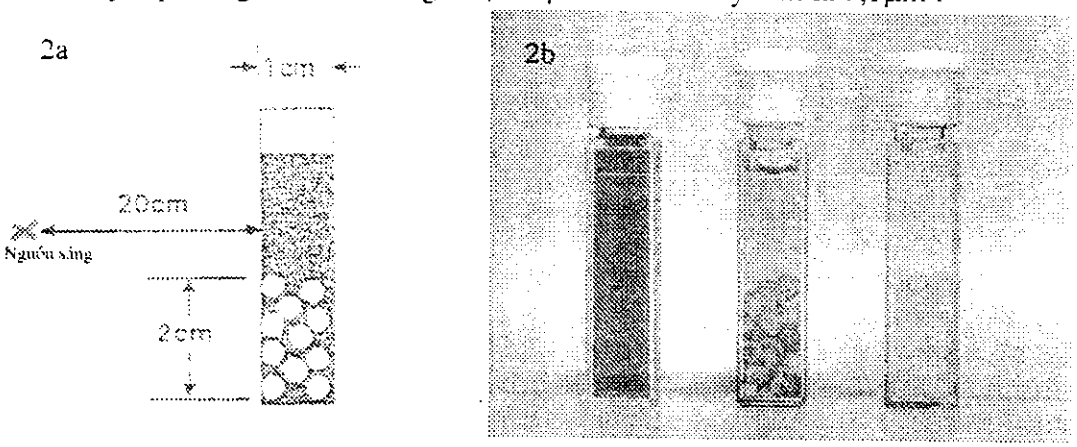
Quá trình ủ nhiệt của cả hai vật liệu trên đều giống nhau. Tổng thời gian ủ nhiệt lên tới 9 đến 10 giờ, thậm chí còn kéo dài hơn nhưng giai đoạn quan trọng nhất là ổn nhiệt trong một thời gian nhất định . Màng TiO_2 được đánh giá là tốt nếu sau quá trình ủ nhiệt cấu trúc tinh thể của màng tồn tại pha đơn duy nhất là anatase ,vì thành phần này cho hoạt tính xúc tác cao.



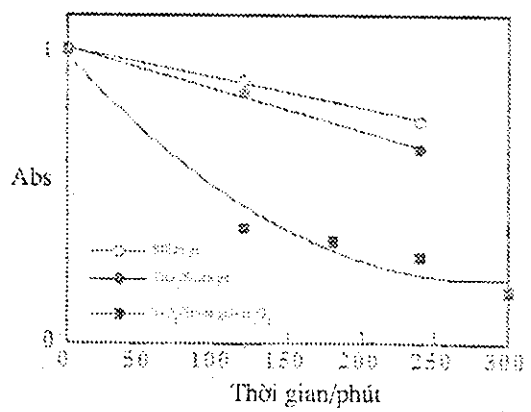
Hình1: Phổ đồ chụp nghiêng màng SiO_2 được phủ 3 lần TiO_2 sau khi nhiệt hoá
1a: Tại 500°C; 1b: Tại 550°C; 1c: Tại 650°C.

Cấu trúc tinh thể của lớp màng này phụ thuộc vào chu trình ủ nhiệt. Khi ủ tại 650°C màng TiO_2 được hình thành ở cả hai pha anatase và rutile. Pha đơn rutile nhận được tại nhiệt độ ổn định 750°C với thời gian ủ 24 giờ. Như vậy, tinh thể trong lớp màng được nhiệt hoá từ từ qua phần dễ hơn là được nhiệt hoá tại nhiệt độ cố định [6]. Khi nâng nhiệt độ từ từ (2°C/phút) trong suốt quá trình ủ nhiệt thì xu hướng xuất hiện chính là anatase. Chiều dày lớp anatase phụ thuộc vào chu trình nhúng phủ và cả quá trình nâng nhiệt độ đến 550°C và được giữ ổn định trong vòng

1 giờ (hình 1b). Chiều dày lớp màng được tăng lên theo sự lặp lại của quá trình nhúng phủ và được xác định qua quét vi điện tử (SEM). sau một lần nhúng phủ chiều dày lớp màng trên đế silicagen là 0,3μm trên đế thuỷ tinh là 0,1μm .



Hình 2a: Phác hoạ mẫu khi được chiếu sáng
Hình 2b: Sự mất màu của dung dịch eosine 100 ppm dưới tác dụng quang xúc tác TiO_2 theo thời gian (0 phút; 15 phút; 30 phút).



Hình 3: Phổ đồ hấp thụ màu của dung dịch eosine 100 ppm khi có mặt chất xúc tác TiO_2

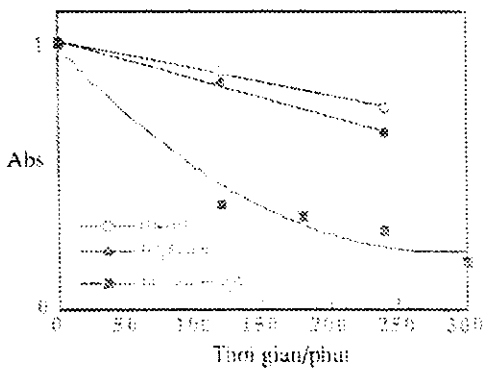
a)Trước khi được chiếu sáng; b) Chiếu sáng sau 5 phút; c) Chiếu sáng sau 30 phút

2)Ứng dụng màng TiO_2 trong quá trình khử các hợp chất hữu cơ

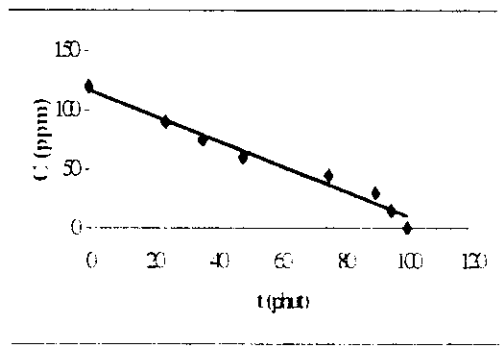
Có hai hợp chất hữu cơ mang màu được dùng làm mẫu kiểm tra độ phai màu là dung dịch eosine nồng độ 100ppm(công thức $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$,trọng lượng phân tử 691,86g) là hợp chất tiêu biểu cho nhóm mang màu và dung dịch khác là metyl da cam có nồng độ 70 ppm . Các hạt silicagen phủ TiO_2 ba lần (ký hiệu SiO_2/TiO_2) được lấy khoảng 20 -30 hạt (tổng khối lượng tính theo kích thước chiều dài là 2 cm) được đặt trong cuvet thạch anh cỡ 10mmx10mmx45mm chứa sẵn dung dịch nghiên cứu và được chiếu sáng từ đèn Xenon công suất 300W, khoảng cách từ cuvet tới đèn là 20cm (hình 2a). Hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 khử màu các dung dịch này được xác định qua độ giảm hấp phụ màu nhờ phương pháp đo UV-VIS.

Phổ đồ trên hình 3 và mẫu chụp (hình 2b) biểu diễn độ giảm hấp phụ màu của dung dịch eosine nồng độ 100 ppm được xác định tại bước sóng 535 nm theo thời gian chiếu sáng. Dung dịch này hoàn toàn trong suốt sau 30 phút chiếu sáng. Sự phân huỷ màu của dung dịch eosine có và không có tác dụng của xúc tác quang

Trên hình 4 là đồ thị biểu diễn độ hấp thụ màu của dung dịch metyl da cam giảm theo thời gian chiếu sáng tại bước sóng 480nm. Dung dịch này nhạt màu dần theo thời gian chiếu sáng. Khi các hạt SiO_2/TiO_2 có tẩm H_2O_2 thì chỉ sau 5 -6 giờ dung dịch này trở nên trong suốt. Cơ chế của quá trình này đã được trình bày ở [7].



Hình 4: Sự phân huỷ màu của dung dịch metyl da cam có và không có tác dụng của chất xúc tác



Hình 5: Sự thay đổi nồng độ của dung dịch axit axetic100 ppm với sự trợ giúp của màng TiO_2 khi được chiếu sáng.

Axit axetic nồng độ 100 ppm (1.7 mol/l) cũng bị phân huỷ hoàn toàn trong vòng 2 giờ. Sự phân huỷ này được thực hiện trên bề mặt của lớp màng TiO_2. Màng TiO_2 tồn tại pha đơn anatase sẽ cho hoạt tính xúc tác rất cao nên chỉ trong thời gian rất ngắn lượng axit axetic gần như không còn (hình 5).

Như vậy, qua các thí nghiệm trên chứng tỏ rằng khi TiO_2 hấp thụ những tia cực tím có bước sóng 390nm hoặc ngắn hơn với bức xạ có năng lượng vừa đủ thì trên bề mặt lớp màng TiO_2 sinh ra cặp điện tử (e^-) và lỗ trống(h^+) đồng thời xuất hiện một hiệu ứng đó là hiệu ứng quang xúc tác. Dưới tác dụng của phô tôn lên chất xúc tác, sự phân giải các thành phần hữu cơ đã xảy ra bởi các phản ứng của chúng với lỗ trống.

III. Kết luận

Màng TiO_2 phủ trên đế silicagen hoặc thuỷ tinh hoặc trên các vật liệu khác đã làm tăng hiệu suất phân hủy màu của các hợp chất hữu cơ mang màu. Đây là một bước khả quan nhằm định hướng cho sự phát triển tiếp theo trong quá trình sử lý các chất hữu cơ có hại cho môi trường nhất là trong sử lý nước sinh hoạt hoặc nước thải.

IV. Lời cám ơn

Công trình được hoàn thành với sự giúp đỡ của chương trình ITIT Fellowship. Tác giả xin chân thành cám ơn giáo sư S. Tanemura và Dr. H. Taoda đã giúp đỡ cũng như tạo điều kiện cho tác giả trong suốt quá trình làm việc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K.Kato,Ceram, *Trans* **22**(1991)63

2. I dem, *Bull.Chem.Soc.Jpn* **65**(1992)34

3. T.Kato,Y.Butsugan,K.Kato,B.H.Loo and A.Fujishima
Denki Kagaku **61**(1993)877

4. H.Taoda, *J.Look Japan*, April **27**(1996)

5. T.Nonami, H.Taoda, T.H. Nguyen, E.Wantanabe, K.Iseda
J.Materials Research Bulletin **33**(1998)125-131

6. K.Kato, A.Tsuzuki, H.Taoda,Y.Torii
J.Materials Science **29**(1994)5911-5915

7.Nguyen Thi Hue,Pham Duc Long, H.Taoda,S.Tanemura, Nguyen Nang Dinh
Proceeding of 2nd Vietnam National Congress on optical and Spectrometry **13**(1998).

ỨNG DỤNG CÁC KỸ THUẬT PHÂN TÍCH HẠT NHÂN ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG CUNG CẤP IỐT CHO CƠ THỂ THEO CHẾ ĐỘ DINH DƯỠNG HIỆN NAY CỦA NGƯỜI DÂN HUYỆN LẠC DƯƠNG, TỈNH LÂM ĐỒNG

APPLICATION OF NUCLEAR ANALYTICAL TECHNIQUE TO EVALUATE THE CAPACITY OF SUPPLYING IODINE IN BODY BASED ON PRESENT NUTRIENT REGIMENT OF PEOPLE IN LACDUONG, LAMDONG.

Nguyễn Ngọc Tuấn, Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Đà lạt
Bùi Duy Cam, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà nội

SUMMARY

The investigation of iodine concentration in dietary samples has been carried out in the past three years in Lac duong district, Lam Dong province. The iodine concentration in dietary samples is rather low, lower than that recommended by WHO (150-200 µg per day for a person).

Based on analytical data, it can be able to explain the reasons of thyroid disease in Lac duong, Lam Dong.

I.ĐẶT VẤN ĐỀ

Lạc dương là một huyện vùng sâu, vùng xa thuộc tỉnh Lâm Đồng, có độ cao hơn 1500 mét so với mặt nước biển. Dân số tập trung chủ yếu ở thị trấn và một số khu vực chính, chủ yếu là đồng bào dân tộc, người kinh chỉ chiếm khoảng 1/3 dân số trong huyện.

Tỉ lệ người mắc bệnh bướu cổ ở tỉnh Lâm Đồng nói chung, khu vực huyện Lạc dương nói riêng là rất cao, khoảng 37 % (thống kê năm 1993). Đây là một trong những vùng có số người mắc bệnh này cao nhất cả nước.

Trong công trình trước [1, 2] chúng tôi đã công bố số liệu về hàm lượng iốt trong đất và nước cũng như trong các mẫu khẩu phần ăn của người dân vùng Đầm ròn, huyện Lạc dương, tỉnh Lâm Đồng. Trong công trình này, chúng tôi đưa ra số liệu về hàm lượng iốt trong khẩu phần ăn của người dân huyện Lạc dương được xác định trong 3 năm liên tục nhằm đánh giá sự cung cấp iốt cho cơ thể theo chế độ dinh dưỡng hiện nay, góp phần định hướng cho việc giải quyết dứt điểm căn bệnh này vào năm 2010 theo chương trình phòng chống bệnh bướu cổ của quốc gia.

II. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chúng tôi đã sử dụng 03 qui trình phân tích [1, 2, 3] để tiến hành nghiên cứu sự thâm nhập iốt qua khẩu phần ăn hàng ngày theo chế độ dinh dưỡng hiện nay của người dân huyện Lạc dương, tỉnh Lâm Đồng nhằm đánh giá lượng iốt cung cấp cho cơ thể, định hướng cho việc bổ sung muối iốt thông qua các nguồn khác nhau một cách hiệu quả.

1. Cách lấy và chuẩn bị mẫu.

a. Cách lấy mẫu:

Mẫu khẩu phần ăn hàng ngày của người dân trên địa bàn nghiên cứu được lấy theo 02 cách:

- Mua trực tiếp từ các hàng bán cơm theo phần ăn, xuất ăn mà phổ biến nhất là cơm dĩa các loại.
- Mua xuất ăn của đồng bào dân tộc. Trong trường hợp này không thể chọn lựa các mẫu khẩu phần ăn mà lấy ngẫu nhiên.

b. chuẩn bị mẫu.

- Mẫu khẩu phần ăn được sấy khô ở nhiệt độ 60^0c trong thời gian 5 ngày.

Sau khi cân mẫu để xác định khối lượng khô, mẫu được nghiền nhỏ, rây qua rây có kích thước 50 mesh. Bột nghiền được chuyển vào lọ PE, bảo quản trong tủ lạnh.

Bảng 1. Xác định khối lượng khô trong các mẫu khẩu phần ăn.

STT	Tên mẫu	Vị trí lấy	Trọng lượng tươi	Trọng lượng khô	% nước
1	Cơm gà kho	Lạc dương	399.7 gam	146.8	63.27
2	Cơm cá biển	-	355.8	133.8	62.40
3	Cơm trứng	-	381.3	127.2	68.64
4	Cơm chay	-	302.0	109.0	63.90
5	Cơm thịt bò	-	360.0	123.5	65.95
6	Cơm thịt heo	-	351.3	122.8	65.04
7	Cơm sườn	-	395.0	148.5	62.50
8	Cơm tôm	-	341.4	120.7	64.75
9	Cơm cốp lết	-	418.7	139.9	66.59
10	Cơm cá ngọt	-	315.5	105.3	66.62
11	Cơm chả	-	338.9	117.5	65.33
12	Cơm chiên TC	-	379.4	120.8	65.79
13	Cơm tấm	-	451.9	158.4	64.95
14	Cơm hến	-	382.0	133.7	65.00
15	Cơm đậu phụ thịt	-	355.8	133.8	62.42
16	Cơm gan heo	-	381.3	127.2	66.64
17	Cơm gà chiên	-	351.3	122.3	65.19
18	Cơm cá lóc kho tộ	-	390.0	148.5	61.72

Giả định rằng: mỗi ngày một người ăn hai bữa chính có thành phần dinh dưỡng tương tự một khẩu phần ăn và bữa sáng bằng 1/3 bữa chính thì khối lượng bình quân tính cho một người khoảng 300 gam khô. Chúng tôi chọn giá trị trung bình này để tính khối lượng iốt trong khẩu phần ăn hàng ngày của người dân khu vực Lạc dương.

Chúng tôi đã tiến hành xác định hàm lượng iốt trong các mẫu khẩu phần ăn hàng ngày của người dân vùng Lạc dương liên tục trong 3 năm. Kết quả được chỉ ra ở bảng 2.

Bảng 2. Hàm lượng iốt (tính bằng μg) trong các mẫu khẩu phần ăn từ 1996-1998

STT	Tên mẫu	H.L iốt (1996)	H.L iốt (1997)	H.L iốt (1998)
1	Cơm gà kho	117	151	151
2	Cơm cá biển	122	162	150
3	Cơm trứng	131	155	163
4	Cơm chay	106	148	149
5	Cơm thịt bò	118	158	154
6	Cơm thịt heo	128	165	170
7	Cơm sườn	122	172	171
8	Cơm tôm	101	148	165
9	Cơm cốt lết	134	166	170
10	Cơm cá chép	126	159	148
11	Cơm chả	131	161	149

12	Cơm chiên thập cẩm	119	151	155
13	Cơm tấm	104	147	166
14	Cơm hến sào	103	158	153
15	Cơm đậu phụ kho thịt	111	163	154
16	Cơm gan heo	128	171	162
17	Cơm gà chiên	135	161	161
18	Cơm cá lóc kho tộ	128	161	157
19	Cơm của dân Đầm ròn 1 *	79	134	148
20	Cơm của dân Đầm ròn 2 *	81	141	155
21	Cơm của dân Đầm ròn 3 *	90	128	151
22	Cơm của dân Đầm ròn 4 *	87	133	161
23	Cơm chợ Đà lạt	202	199	201
24	Cơm chợ Đà lạt	188	212	234

* Kết quả trung bình của ba lần xác định, sai số phương pháp ± 10%
* Hàm lượng iốt trong khẩu phần ăn tính theo ngày
* Số mẫu phân tích tại Đầm ròn là giá trị trung bình của 10 lần xác định.

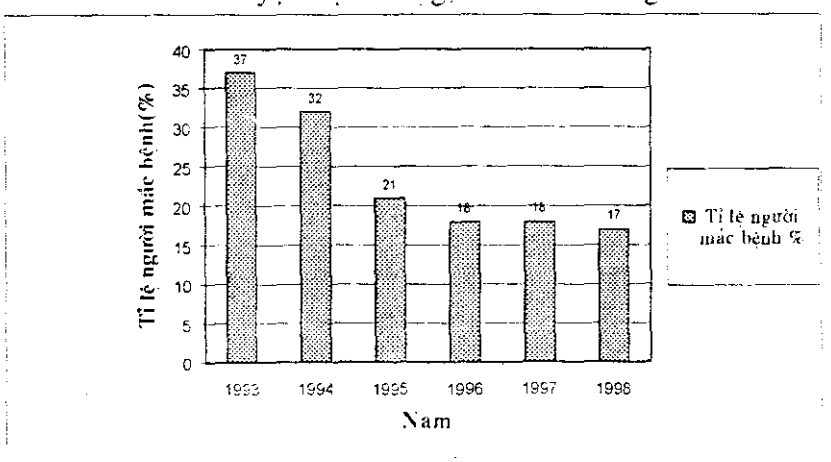
Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng iốt trong các mẫu khẩu phần ăn của người dân thị trấn Lạc dương trong năm 1996 thấp hơn nhiều so với năm 1997-1998 và nhìn chung hàm lượng iốt trong khẩu phần ăn của người dân khu vực này trong năm 1996 thấp hơn khuyến cáo của Tổ chức y tế thế giới (WHO).

Số liệu thống kê của Trung tâm y tế huyện Lạc dương về tình hình mắc bệnh bướu cổ từ năm 1993-1998 cũng phản ánh rõ điều này:

1993: 37 %
1994: 32 %
1995: 21 %
1996: 18 %
1997: 18 %
1998: 17 %

Từ năm 1993-1998, tỉ lệ người mắc bệnh bướu cổ giảm mạnh. Từ 1995-1998 tỉ lệ người mắc bệnh giảm xuống chỉ bằng 50% so với năm 1993. Tuy nhiên tốc độ giảm đã có chiều hướng chậm, có thể biểu diễn trên đồ thị tỉ lệ người mắc bệnh bướu cổ hàng năm từ 1993-1998 như sau:

Hình 1. Đồ thị biểu diễn tỉ lệ người mắc bệnh bướu cổ từ 1993-1998 tại huyện Lạc dương,Tỉnh Lâm Đồng.



III. KẾT LUẬN

Từ kết quả phân tích nhận được ở trên kết hợp với việc điều tra diễn biến bệnh bướu cổ trên địa bàn nghiên cứu, chúng ta dễ dàng nhận thấy rằng việc dùng muối iốt đã có hiệu quả nhất định, bệnh bướu cổ đã giảm mạnh. Tại huyện Lạc dương, tỉnh Lâm Đồng sau 5 năm dùng muối iốt, bệnh bướu cổ đã giảm xuống chỉ còn bằng 1/2 so với năm đầu (1993). Tuy nhiên, tỉ lệ này vẫn còn khá cao, cao hơn nhiều so với đồng bằng. Nếu theo mục tiêu của Chính phủ là phấn đấu tới năm 2010 sẽ loại trừ được bệnh bướu cổ thì việc dùng muối iốt tại khu vực này chưa mang lại hiệu quả như mong muốn. Nguyên nhân vì sao? Có biện pháp nào tốt hơn để loại trừ căn bệnh này?. Những yếu tố môi trường có tác động như thế nào dẫn đến tình trạng trên. Đây là một vấn đề hết sức khó khăn và phức tạp, đòi hỏi chúng ta phải nghiên cứu, tìm ra nguyên nhân và giải pháp khắc phục trong tương lai gần.

Chúng tôi hy vọng sẽ cùng với các nhà Khoa học trong nước quan tâm về lĩnh vực này thực hiện việc nghiên cứu các vấn đề nêu trên trong những công trình tiếp theo nhằm phấn đấu thực hiện mục tiêu của Chính phủ là loại trừ bệnh bướu cổ vào năm 2010.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Ngọc Tuấn, Nguyễn Mộng Sinh. Điều tra hàm lượng iốt vùng Lạc dương, Lâm Đồng, định hướng vào việc khắc phục bệnh bướu cổ cho dân chúng khu vực miền núi và Tây nguyên. Tạp chí phân tích Hóa, Lý, và Sinh học , Tập 1, số 3và 4, 1996.
2. Nguyễn Ngọc Tuấn, Bùi Duy Cam. Xác định iốt trong các mẫu khẩu phần ăn hàng ngày và trong các mẫu rau quả vùng Lạc dương, tỉnh Lâm Đồng. Tạp chí Hóa học T36, số 4,tr. 74-78, 1998.
3. Y.Muramatsu and s. Yoshida. Neutron Activation analysis of iodine in soil. Submitted to the 8thInternational Conference on morden trend in Activation analysis. September, Vienna 1991.
4. Nguyễn Mộng sinh, Nguyễn Ngọc Tuấn, Nguyễn Giảng. Phân tích iốt trong các đối tượng môi trường bằng phương pháp kích hoạt notron có xử lý mẫu. Tạp chí Hóa học T31, số 4 trang 68-71, 1993.
5. Nguyễn Ngọc Tuấn, Nguyễn Mộng Sinh. Phân tích nhanh iốt bằng trao đổi đồng vị. Tạp chí Hóa học T32, số 2 trang 18-20, 1994.

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION CRÔM TRÊN CHITIN

INNESTIGATION OF THE ADSORPTION ABILITIES OF CHROMIUM ON CHITIN

Đỗ Quang Trung, Nguyễn Xuân Trung, Lương Ngọc Thuỳ và Trần Đại Thanh
Khoa Hoá học, Đại học Khoa học Tự nhiênĐại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY :

Chitin is the second most widely occurring natural carbohydrate polymer next to cellulose. In this study, adsorption of chromium on Chitin was investigated. The results have shown that : the suitable pH range for adsorpting Cr(VI) is from 2.5-3.5. The contact time which Cr(VI) adsorption reachs constant is 15 minutes.

The adsorption capacity of Cr(VI) on Chitin is 12.2 mg/g. Cr(VI) adsorpted on Chitin can be eluted by 0.08-0.16N H_2SO_4 solution and recovery efficiency is 95%. These result, suggest that Chitin can be applied to remove chromium from industrial wastewater.

1. MỞ ĐẦU

Chitin, 1,4-2-acetamido-2 deoxy-β-D glucan, là polyme tự nhiên xuất hiện một cách rộng rãi trong thiên nhiên chỉ đứng sau xenlulô. Chitosan là sản phẩm deacetyl hoá của Chitin [1]. Được phát hiện vào năm 1811 bởi Braconnot [2] nhưng ứng dụng của chitosan và Chitin trong cuộc sống mới chỉ phát triển mạnh mẽ trong khoảng vài chục năm gần đây. Ở Việt Nam Chitin và chitosan đã bước đầu được nghiên cứu và ứng dụng trong các ngành y tế như làm thuốc chữa bỏng, giảm cholesterol trong máu, chỉ khâu tự tiêu,...

Một trong những tính chất cực kỳ quan trọng của Chitin và Chitosan là khả năng tạo phức bền với các ion kim loại đặc biệt là các ion kim loại nặng. Trên thế giới đã có rất nhiều công trình đã công bố khả năng xử lý các ion kim loại trong nước bởi Chitin và Chitosan như : Cu(II), Cd(II), Ag(I), Zn(II), Pb(II), Fe(III), Mn(II), Hg(II) [3,4,5,6].

Chính vì thế đề tài của chúng tôi là nghiên cứu khảo sát khả năng sử dụng Chitin và chitosan để xử lý nước thải công nghiệp có chứa các kim loại nặng trước khi thải nó vào môi trường. Bước đầu, chúng tôi lựa chọn Cr(VI) một trong những ion có độc tính cao và xuất hiện nhiều trong nước thải của các nhà máy mạ, cơ khí, thuộc da... làm đối tượng nghiên cứu.

2. CHUẨN BỊ THỰC NGHIỆM

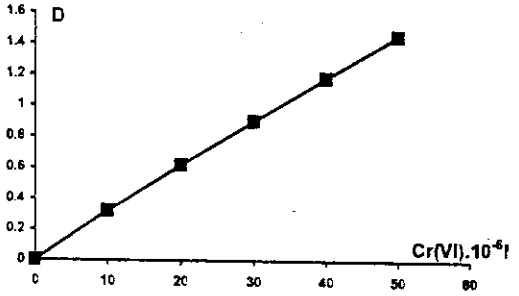
2.1. Chuẩn bị Chitin :

Vỏ tôm sau khi rửa sạch, được sấy ở nhiệt độ từ 90-95°C để giảm độ ẩm. Sau khi sấy sản phẩm được đem nghiền nhỏ đến kích thước thích hợp. Bước tiếp theo là quá trình loại bỏ protein và các khoáng chất vô cơ. Đầu tiên đun nó với dung dịch kiềm 5% trong khoảng 2 giờ ở nhiệt độ 90-95°C và khuấy liên tục. Sau 2 giờ đưa dung dịch về nhiệt độ phòng và để yên trong khoảng 10-12 giờ. Sản phẩm được lọc rửa hết kiềm dư sau đó được đun tiếp trong dung dịch HCl 5% trong 3 giờ ở nhiệt độ 90°C. Sau đó lọc rửa hết axit dư và sấy ở 90-95°C cho đến khô, sản phẩm Chitin có màu trắng xốp.

2.2. Dung dịch nước thải bể mạ Crôm của Nhà máy Cơ khí - Bộ Công an có nồng độ Cr(VI) là 95mg/l.

2.3. Phương pháp xác định Cr(VI)

Ứng dụng phương pháp trắc quang để xác định Cr(VI) và thuốc thử diphenyl carbazide (DPC). Sau khi khảo sát lại phổ hấp thụ ánh sáng của hợp chất Cr(VI) - DPC, và các yếu tố khác như độ bền theo thời gian, sự phụ thuộc pH, khoảng tuyến tính, chúng tôi tiến hành xây dựng đường chuẩn xác định Cr(VI) ở bước sóng 542nm, nồng độ H_2SO_4 là 0,02%/25ml. Kết quả đưa ra ở hình 1.

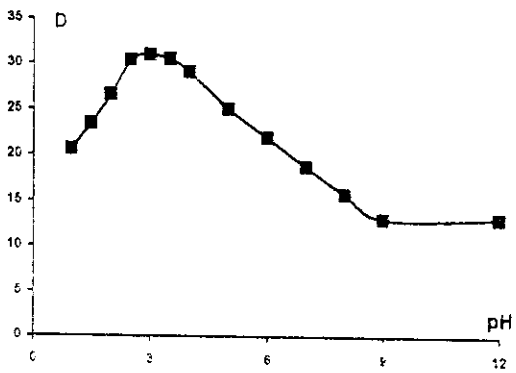


Hình 1 : Đường chuẩn xác định Cr(VI)

3. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ Cr(VI) lên Chitin

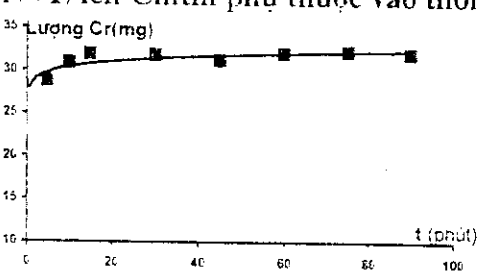
Để lựa chọn pH thích hợp cho việc hấp phụ Cr(VI) chúng tôi đã khảo sát trong khoảng pH từ 1 đến 12 với một lượng Cr(VI) cố định. Thay thể tích đến 100ml, lượng Chitin trong mỗi thí nghiệm là 3g, lắc trong 60 phút. Sau khi lắc, xác định nồng độ Crôm còn lại bằng phương pháp trắc quang. Từ đó ta tính được lượng Crôm đã hấp phụ. Tính hiệu suất hấp phụ Cr(VI) và giá trị hằng số hấp phụ k_p tại các pH khác nhau. Các kết quả được minh hoạ ở hình 2 cho thấy pH hấp phụ tốt nhất là trong khoảng từ 2,5-3,5.



Hình 2 : Khả năng hấp phụ Cr(VI) ở các pH khác nhau

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ Cr(VI) lên Chitin phụ thuộc vào thời gian

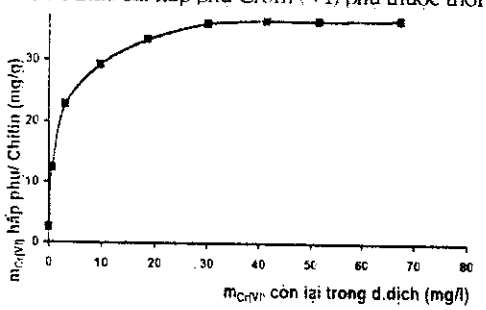
Các kết quả định ra trên bảng 2 và hình 3 cho thấy thời gian để thiết lập cân bằng của Cr(VI) lên Chitin là tương đối nhanh ở môi trường pH = 3. Chỉ sau 15 phút là giá trị K_p không đổi. Điều này có ý nghĩa thực tế rất lớn khi so sánh với các vật liệu hấp phụ polyme tự nhiên khác như mùn của bã mía, vỏ trấu... Thời gian cần thiết là từ 90 - 180 phút.



Hình 3: Khảo sát hấp phụ Crôm (VI) phụ thuộc thời gian

3.3. Khảo sát đường cong hấp phụ của Crôm lên Chitin

Kết quả thực nghiệm được minh hoạ trên hình 4 cho ta thấy: Khi lượng Crôm trong dung dịch ban đầu nhỏ thì lượng Crôm hấp phụ tăng lên cùng với lượng Crôm ban đầu đến khoảng nồng độ trên 52mg/100ml thì khả

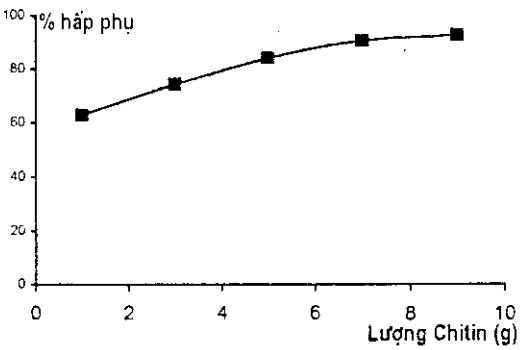


Hình 4: Khảo sát đường cong hấp phụ của Crôm lên Chitin

năng hấp phụ không đổi.

3.4. Khảo sát khả năng hấp thụ Crôm phụ thuộc vào lượng Chitin

Các thí nghiệm được thực hiện khi giữ nguyên lượng Crôm là 10,4 mg/100ml tại pH bằng 3. Lượng Chitin sử dụng thay đổi từ 1g đến 9g. Kết quả được đưa ra hình 5 cho thấy khi tăng lượng Chitin khả năng hấp thụ tăng lên. Tuy nhiên, từ 5g trở lên thì khả năng hấp thụ tăng không nhiều.



Hình 5: Khả năng hấp thụ Crôm phụ thuộc vào lượng Chitin

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của các anion

Các kết quả được đưa ra ở bảng 1 cho thấy trong môi trường SO_4^{2-}, NO_3^- khả năng hấp thụ Cr(VI) của Chitin giảm đáng kể. Các ion còn lại không ảnh hưởng nhiều.

Bảng 1

Ion	Lượng ion đưa vào	Lượng Crôm ban đầu (mg)	Lượng Crôm còn lại (mg)	Lượng Crôm hấp phụ(mg)	% hấp phụ (%)	Hệ số k_D (ml/g)
	0	52	18,881	33,119	63,69	58,469
Cl^-	0,01 mg	52	22,802	29,198	56,15	42,684
CO_3^{2-}	0,01 mg	52	24,327	27,673	53,22	37,919
PO_4^{3-}	0,01 mg	52	28,901	23,099	44,42	26,642
SO_4^{2-}	0,01 mg	52	32,168	19,832	38,14	20,556
NO_3^-	0,01 mg	52	36,960	15,040	28,92	13,565
Fe^{3+}	52 mg	52	21,667	30,333	58,33	46,666
Mn^{2+}	52 mg	52	22,102	29,898	57,49	45,090
Cr^{3+}	26 mg	52	22,625	29,375	56,49	43,278
Cu^{2+}	26 mg	52	23,932	28,068	53,98	39,094
Pb^{2+}	52 mg	52	20,447	31,553	60,68	51,438
Ni^{2+}	26 mg	52	27,068	24,932	47,95	30,702

3.6. Khảo sát khả năng rửa giải Cr(VI) và tái sử dụng Chitin

Các kết quả được đưa ra ở bảng 2 cho thấy có thể dùng dung dịch axit H_2SO_4 nồng độ 0,08-0,16N hoặc Na_2CO_3 0,1N. Cho hiệu suất thu hồi > 95% sau 3 lần rửa giải.

- Phần Chitin sau khi rửa hết Cr(VI) lọc khô, sấy ở nhiệt độ 90-95°C trong khoảng 4-5 giờ, hiệu suất thu hồi >85%. Sản phẩm sau nung được sử dụng để hấp thụ Cr(VI) trong cùng điều kiện không có sự khác biệt.

Bảng 2: Khảo sát khả năng rửa giải Chitin

Dung dịch rửa giải	%Cr(VI) được rửa giải		
	Lần 1	Lần 2	Lần 3
H_2SO_4 0,08N	60	80	95
H_2SO_4 0,12N	62	81	96,5
H_2SO_4 0,16N	65	88	97
Na_2CO_3 0,1 N	65	84	95,5

3.7. Nghiên cứu bước đầu khả năng ứng dụng Chitin để loại Cr(VI) trong dung dịch thải của bể mạ

Dung dịch thải được lấy từ bể mạ của Nhà máy cơ khí - Bộ Công an có nồng độ khoảng 90mg/l (Cr). Các kết quả phân tích bằng phương pháp trắc quang cho

thấy nồng độ Cr là 95,6mg/l. Lấy 2 mẫu mỗi mẫu 100ml dung dịch thải của bể mạ + 10ml đệm → tổng thể tích là 110ml. Vậy nồng độ Crôm là 86,9mg/l. Song song với mẫu thật chúng tôi thực hiện 2 thí nghiệm với mẫu giả với nồng độ Crôm là 100,4 mg/l, lượng Chitin sử dụng là 5g. Các kết quả được đưa ra ở bảng 3.

Bảng 3

	Mẫu thật	Mẫu giả
Nồng độ Cr ban đầu	86.9 mg/l	100,4 mg/l
Nồng độ Cr còn lại	1,38 mg/l	1,57 mg/l

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI) lên Chitin chúng tôi rút ra một số kết luận sau:

- pH thích hợp để hấp phụ Cr(VI) là 2,5-3,5.
- Thời gian để hấp phụ đạt cân bằng tương đối ngắn : 15 phút.
- Dung lượng hấp phụ là 12,2 mg/g Chitin. Chitin sau khi hấp phụ Cr(VI) có thể rửa giải bằng dung dịch H_2SO_4 0,08-0,16N hoặc Na_2CO_3 0,1N. Hiệu suất thu hồi Cr(VI) sau 3 lần rửa giải là > 95%.
- Qua khảo sát sơ bộ trên mẫu dung dịch thải của bể mạ Crôm thuộc Nhà máy Cơ khí - Bộ Công an cho thấy có thể ứng dụng tốt đối với việc xử lý nước thải của các bể mạ Crôm.

Chitin là polyme tự nhiên có thể điều chế một cách dễ dàng từ các sản phẩm phụ của ngành công nghiệp thực phẩm do vậy có lợi ích kinh tế cao. Ngoài ra do khả năng phân huỷ sinh học cho nên việc ứng dụng nó trong xử lý môi trường không gây lên ô nhiễm thứ cấp. Đây là ưu điểm đặc biệt của loại vật liệu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Gordon Mekay, Use of Adsorbents for the Remoral of Pollutants from Wastewater, CRC Press, Inc., 1996.

2. Muzzarelli, R.A.A., Chitin, Pergamon Press, Oxford, 1976.

3. Gregory L. Rorrer and Tzu-Yang Hsien, Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 2170-2178.

4. Keisuke Kurita, Takanori Sanna, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 23, 511-515, 1979.

5. Yimin Qin, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 49, 727-731, 1993.

6. V.W.D. Chui, K.W.Mok, Environmental International, Vol. 22 No. 4, 462-468, 1996.

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG Ô NHIỄM ARSEN TRONG NƯỚC NGẦM MỘT SỐ GIẾNG KHOAN HÀ NỘI BẰNG PHƯƠNG PHÁP BẠC DIETYLDITHIOCARBAMAT (Ag - DDC)

STUDY ON THE ARSENIC CONTAMINATION IN UNDERGROUND WATER IN SOME WELLS OF HANOI CITY

Nguyễn Thị Phương Thảo ,Trần Quốc Trung

Viện Hoá Học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia

Summary:

Arsenic determination are carried out by different analytical methods. In this report, we present the spectrophotometry using Silver Diethyl DithioCarbamate(Ag-DDC) which is one of standard methods to determine arsen in the studying course of the possibility of Arsenic pollution in underground water of Hanoi city. The analytical results show that spectrophotometric method with Ag-DDC as agent has good precision and accuracy when it is applied to the studying course of the arsenic pollution in underground water in Hanoi city and that the possibility of arsenic pollution in underground water in HaNoi may be occurred.

1- *Mở đầu*

Arsen trong nước giếng khoan tại khu vực Hà nội đã và đang là một đề tài tranh cãi, cần phải được các nhà khoa học kết hợp với các nhà quản lý môi trường làm sáng tỏ, giải thích và có biện pháp khuyến cáo với nhân dân thủ đô. Để tiến tới một kết luận chính xác, bản báo cáo này đề cập tới một số vấn đề trong phương pháp xác định arsen, đặc biệt là phương pháp xác định arsen bằng phương pháp đo quang với Ag- DietylDithioCarbamat.

2. Điều tra khả năng ô nhiễm arsen trong nước ngầm bằng phương pháp đo quang với Bạc DietylDithioCarbamat (Ag-DDC)

2.1. Arsen, sự tồn tại trong tự nhiên, độc tính và sử dụng

Arsen phân bố rộng rãi trong vỏ quả đất (có khoảng 1,8 x10^{-4} %). Trong nhiều mỏ quặng kim loại có thành phần của arsen. Trong tự nhiên, arsen tự do chỉ tồn tại một lượng nhỏ, phần rất lớn nằm trong các dạng khoáng vật ví dụ: trong đá thiên thạch chứa 0,0005 - 0,1 %, các loại khoáng như Realgan (As_4S_4), Orpiment (As_2S_3), Arsenolit (As_2O_3), Arsenopyrit ($FeAs_2$), (FeAsS), (AsSb) v.v..

Arsen được sử dụng rộng rãi trong khoa học, sản xuất công nông nghiệp, Y Dược học v.v.. Arsen xâm nhập vào nước chủ yếu từ các công đoạn hoà tan chất của quặng mỏ, từ nước thải công nghiệp, nông nghiệp, thuốc trừ sâu, diệt cỏ ở dạng các chất hữu cơ có chứa arsen, ví dụ: methylarsenic axit, dimethylarsinic axit, arsenocholine, arsenobetaine v.v.

Arsen là nguyên tố rất độc hại, từ lâu arsen vô cơ được xem là chất gây ung thư và đã được Cơ quan nghiên cứu ung thư quốc tế (Internatioal Agency for Research on Cancer, IARC) xếp vào nhóm 1,là nhóm tác nhân chắc chắn gây ung thư cho người. Tỷ lệ mắc ung thư da tương đối cao và các dạng ung thư khác gia tăng với liều lượng và sự tích tụ As theo tuổi đời ở cụm dân cư uống nước có nồng độ arsen cao. Tổ chức UNICEF đề xuất nồng độ arsen được phép có trong nước uống, tạm thời là 0,01mg/l.Theo TCVN 5944-1995, As có trong nước ngầm là 0,05mg/l

2.2. Phân tích arsen bằng phương pháp đo quang Ag- DDC

Có nhiều phương pháp phân tích arsen trong nước như nước mặt, nước ngầm, nước thải,... tuy nhiên trên thế giới chỉ có ba phương pháp được thừa nhận là phương pháp tiêu chuẩn [1,2] :

1-Phương pháp đo quang phân tử với bạc - dietyldithiocacbamat: xác định từ 5 - 250 µg/l

2-Phương pháp hấp thụ nguyên tử(AAS): a- Lò Graphit, xác định từ 5 - 100 µg/l

b- Hệ thống để hiđrua hoá, từ 1 - 20 µg/l

3-Phương pháp ICP (Plasma liên hợp cảm ứng từ): từ 50 µg/l trở lên.

Trong đó, phương pháp đo quang với bạc diethyldithiocarbamat là phương pháp tiêu chuẩn ISO qui định số 6595/1982 và là tiêu chuẩn TCVN 6182:1996, phương pháp này đã được nghiên cứu , áp dụng vào việc phân tích arsen trong nước, đặc biệt là nước ngầm khu vực Hà Nội và được tóm tắt như sau:

a- Nguyên tắc: Sau khi được xử lý bằng hỗn hợp axit sunfuaric và nitoric, arsen ở các dạng hợp chất khác nhau có trong mẫu sẽ chuyển về dạng arsen V, arsen V được khử thành arsen III bằng dung dịch kali iodua(KI) và clorua thiếc II($SnCl_2$) , sau đó arsen III được hydrua hoá thành arsin (AsH_3) bằng kẽm hạt trong môi trường axít clohidric đặc. Khí arsin sinh ra được hấp thụ bằng dungdịch Ag-DDC trong pyridin và đo trên máy trắc quang tại bước sóng λ = 540nm.

b-Thuốc thử và thiết bị:

+ *Thuốc thử* Loại tinh khiết phân tích):

- Dung dịch tiêu chuẩn arsen(1000ppm) - Dung dịch Ag - DDC trong pyridin.
- Dung dịch axit clohidric(HCl) đặc. - Dung dịch kali iodua(KI) 15%
- Dung dịch thiếc clorua ($SnCl_2$) 40% -Kẽm hạt cho phân tích As

+ *Thiết bị*: Hệ tạo khí và hấp thụ khí arsin được thiết kế theo ISO và TCVN.

Để so sánh với phương pháp hiện đại và kiểm tra độ lặp lại, nhiều mẫu được phân tích bằng hai phương pháp đo quang Ag-DDC và hấp thụ nguyên tử , kết quả chênh lệch từ 10 - 20 %, Trong đó có 5 mẫu kiểm tra do đại diện UNICEF ở Hà Nội gửi, kết quả ghi trong bảng 1:

Ký hiệu	Kết quả (mg/l)			
Ph.Pháp	AAS		Ag-DDC	Ag-DDC
H3B-Q	0,077	0,083	0,079	0,076
H17B-Q	0,037	0,037	0,033	0,030
H33B-Q	0,008	0,006	0,007	0,007
H39B-Q	0,078	0,079	0,008	0,082
H58B-Q	0,033	Không làm	0,030	0,032

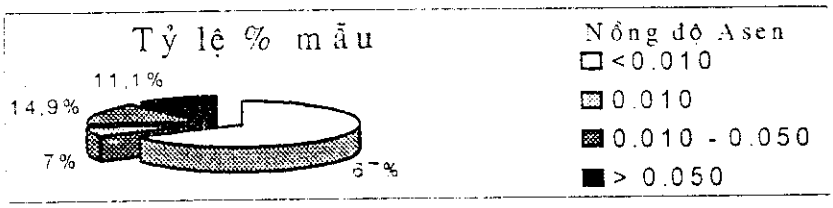
Bảng 1: Kết quả phân tích lặp lại của 5 mẫu nước ngầm tại Hà Nội

Theo các kết quả trên cho thấy bằng các phương pháp khác nhau và phân tích ở các phòng thí nghiệm khác nhau, kết quả phân tích của nhiều lần khác nhau được lặp lại. có thể kết luận là phương pháp đo quang với Ag - DDC có độ chính xác , độ tin cậy cao, áp dụng phù hợp với điều kiện của Việt Nam, nhất là đối với các phòng thí nghiệm đơn giản, không có trang thiết bị hiện đại như máy hấp thụ nguyên tử.

2.3.Phân tích hàm lượng Arsen trong nước giếng khoan tại Hà nội

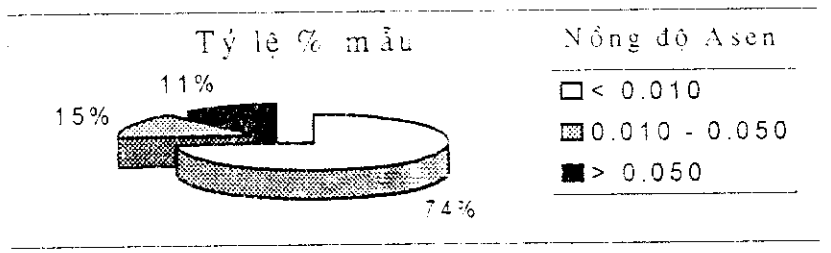
Đặc điểm của nước ngầm là rất trong, sạch , có nơi hàm lượng sắt , mangan, amôni, nitorit, nitorát cao, cho nên trong quá trình sử dụng phải có biện pháp xử lý thường xuyên. Nếu arsen trong nước ngầm cao hơn tiêu chuẩn cho phép, arsen cũng phải được xử lý như vậy để ngăn ngừa tác hại do sự tích tụ asen tới sức khoẻ con người.

Việc khẳng định nồng độ arsen cao trong một số giếng khoan là một việc làm cần thiết và cấp bách , tuy nhiên nó đòi hỏi sự thận trọng, chính xác và có trách nhiệm trước khi đưa ra kết luận. Để có thể làm sáng tỏ thêm về điều này, phương pháp đo quang với bạc dietyldithiocacbamat đã được sử dụng để phân tích arsen trong 27 mẫu nước ngầm Hà Nội và so sánh kết quả thu được với kết quả xác định bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử dùng hệ thống hydruahoá



Hình 1: Tỷ lệ % phân bố mẫu theo nồng độ Arsen trong 27 mẫu nước bằng phương pháp đo quang với Ag-DDC

Kết quả xác định arsen bằng phương pháp trắc quang được ghi ở hình 1, theo hình 1 có thể thấy: Số mẫu có arsen vượt chỉ tiêu của UNICEF (0,01mg/l) là 25,9 % trong tổng số 27 mẫu, số mẫu có arsen vượt chỉ tiêu TCVN (0,05 mg/l) là 11,1% trong tổng số 27 mẫu.



Hình 2: Kết quả % phân bố mẫu theo nồng độ arsen trong 27 mẫu nước bằng phương pháp AAS - Hyđrua hoá

Hai mươi bảy mẫu trên đã được tiến hành phân tích bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử - (AAS) để so sánh . Kết quả phân tích được ghi trong hình 2. Theo hình 2, số mẫu có As vượt chỉ tiêu Unicef là 26% .Số mẫu có arsen vượt chỉ tiêu Việt nam (0,05 mg/l) là 11%.

Gần đây, trên báo chí có tin: trong 517 mẫu nước ngầm ở Hà nội được kiểm tra, 25% mẫu vượt TCVN, 68 % vượt tiêu chuẩn quốc tế. Chúng tôi đã trực tiếp tiến hành lấy các mẫu nước giếng khoan tại các hộ dân cư đã có kiểm nghiệm arsen cao (theo báo chí), và phân tích kiểm tra trong phòng thí nghiệm bằng cả hai phương pháp trên.

Kết quả cho thấy tất cả các mẫu nước ngầm trong bảng 2 đều có chỉ tiêu arsen vượt TCVN (0,05mg/l), tuy không cao bằng các số liệu báo chí đã nêu. So với tiêu chuẩn của quốc tế (0,01 mg/l), có một số nơi cao từ 10 đến 20 lần hoặc hơn . Hàm lượng arsen trong nước ngầm không ổn định, hai mẫu lấy khác nhau ở cùng một vị trí cho hai kết quả , lần 1 là: 0,453 mg/l và 0,437mg/l, lần 2 là : 0,290 mg/l và 0,263 mg/l). Các kết quả này đã được kiểm tra, so sánh với phương pháp hấp thụ nguyên tử, sai số 15-20%.

Tới nay, trong số 107 mẫu nước giếng khoan được kiểm tra có 14/107 mẫu hàm lượng arsen cao hơn 0,05mg/l, 34/107 mẫu cao hơn 0,01mg/l, còn lại 59/107 mẫu hàm lượng arsen thấp hơn 0,01 mg/l. Nếu so sánh với tiêu chuẩn UNICEF thì lượng arsen vượt tiêu chuẩn khoảng 44 % và có khoảng 14% cao hơn TCVN.

Để kết quả phân tích arsen trong nước chính xác, cần phải lưu ý một số vấn đề sau đây:

a-Việc lựa chọn phương pháp liên quan đến giới hạn phát hiện là rất quan trọng. Khi hàm lượng arsen cao hơn 100µg/l thì đòi hỏi người phân tích phải có kinh nghiệm pha loãng mẫu, nếu không sẽ luôn luôn chỉ xác định được lượng nhỏ trong giới hạn phát hiện mà không xác định được tổng arsen.

STT	Chủ hộ	Phương pháp Ag-DDC (mg/l)	Phương pháp AAS- (mg/l)	Độ sâu của giếng khoan
1	Ngô Thị N	0,116	0,102	35 m (1995)
2	Đỗ Văn V	0,063	0,057	30m (1998)
3	Trần Xuân H	0,228	0,273	30m (1997)
4	Trường Học Phố Bùi Ngọc Dương	0,263	0,283	28m (1990)
5	Nguyễn thị L	0,071	0,084	30 m (1998)
6	Nguyễn Văn Đ	0,228	0,279	36m (1994)
7	Nguyễn thị H	0,118	0,098	-

Bảng 2: Kết quả phân tích Arsen trong nước ngầm tại một số gia đình tại Phường Quỳnh Lôi, Hai Bà Trưng, Hà Nội.

b-Số lượng mẫu phân tích cần phải đủ lớn, phải tuân thủ những qui định về đánh giá chất lượng như: Có mẫu đối chứng, có mẫu kép, có sử dụng phương pháp thêm, có kiểm tra nội, có kiểm tra ngoại. Điều này rất quan trọng khi kết quả phân tích khác thường, có sự tranh luận.

c-Việc xử lý mẫu rất quan trọng, nếu mẫu có nhiều tạp chất hữu cơ,cần phải xử lý, ví dụ về kết quả không xử lý mẫu trước khi tiến hành phân tích bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử cho arsen hữu cơ mất 90 % so với khi có xử lý [2]. Tuy nhiên, mẫu nước giếng khoan không phải lúc nào cũng đòi hỏi phải xử lý mẫu, nếu mẫu ở tầng nông quá, nước ngầm có ngấm chất hữu cơ, vi sinh nên mới phải xử lý. Mẫu có cho chất hãm để bảo quản nhất thiết phải xử lý. Khi đã xử lý mẫu nhất thiết phải làm mẫu trắng để loại trừ arsen có trong hoá chất

d- Yếu tố con người: Kinh nghiệm, kỹ năng và trách nhiệm là yếu tố không có thiết bị nào thay thế được. Nó quyết định độ chính xác của phép phân tích .

3. Kết luận:

1- Phương pháp đo quang Ag-DDCxác định As trong nước có độ chính xác, độ tin cậy cao, phù hợp với phòng thí nghiệm chưa có thiết bị hiện đại như hấp thụ nguyên tử.

2-Nước ngầm ở một số điểm thuộc khu vực Hà Nội có hiện tượng hàm lượng arsen cao hơn tiêu chuẩn cho phép là thực tế.

3- Những kết quả trên chỉ được coi là thăm dò và phát hiện. Cần phải có điều tra khảo sát có qui mô hơn về địa chất, hoá học, sinh học và y dược học để có kết luận chính thức, cũng như sẽ phải đề xuất phương án xử lý cả về phương diện tâm lý và phương diện khoa học với với cuộc sống hàng ngày của nhân dân.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ,1995,APHA

2- ASTM Standard, 1996American Society for Testing and Materials.

3- The Merck Index, Manual book,1996.

4- Guid Book for Drinking Water Quality, WHO- UNICEF, 1996.

5- Tiêu chuẩn Việt nam, TCVN 5944/1995.

6- International Standard, ISO, 6595

ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHENOL-HYPOCLORITXÁC ĐỊNH AMONI TRONG NƯỚC NGẦM

APPLICATION OF PHENOL - HYPOCHLORITE METHOD FOR THE DETERMINATION OF AMMONIA IN GROUND WATER

Đỗ Quang Trung, Nguyễn Xuân Trung,
Nguyễn Hoàng, Nguyễn Thị Minh Lợi, Đặng Ngọc Sơn
Khoa Hoá học, Đại học KHTN-Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

Spectrophotometric method for the determination of Ammonia based on the reaction of Phenol and Sodium hypochlorite with Ammonia was investigated. The method is proposed for measuring sources in a concentration range of 0.2-0.9mg/l NH_4^+. This method was applied to determine the contamination of Ammonia in ground water of Van Dien, Mai Dong and Ho Tay area. The results show that ground water resource of Van Dien and Mai Dong are heavily polluted. It causes a number of serious disease for people living at these area.

I. MỞ ĐẦU

Sự có mặt của amoni trong nước không phải là nguyên nhân trực tiếp ảnh hưởng đến sức khoẻ. Tuy vậy amoni làm hại quá trình khử trùng nước bằng Cl_2, nó tạo ra các sản phẩm phụ có mùi vị khó chịu và có thể gây bệnh [1]. Mặt khác, amoni làm giảm hiệu quả quá trình tách loại Fe, Mn khi xử lý nước [2]. Các kết quả phân tích kiểm tra chất lượng cấp nước Hà Nội cho thấy ở một số nhà máy như Pháp Vân, Hạ Đình... nồng độ NH_4^+ vượt quá tiêu chuẩn cho phép từ 2-4 lần, thậm chí có giếng vượt quá 10 lần. Một điều đáng lo ngại là khu vực ô nhiễm Amoni đang ngày càng lan rộng.

Để kiểm soát, đánh giá mức độ ô nhiễm và đưa ra biện pháp xử lý ô nhiễm Amoni cần có phương pháp phân tích thích hợp. Trong các phương pháp xác định Amoni phương pháp đo quang bằng thuốc thử Nesler cho kết quả khá chính xác, nhưng bị ảnh hưởng bởi nhiều chất nhất là khi dung dịch có các amin, andehyt, axeton... Phương pháp dùng điện cực chọn lọc amoni cho kết quả nhanh, thuận tiện khi đo dung dịch đục hay có màu nhưng khó áp dụng vì điều kiện Việt Nam chưa sản xuất được điện cực chọn lọc amoni. Phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử Phenol-Hypoclorit có ưu điểm là ít bị ảnh hưởng của các yếu tố cản trở, có thể tự động hoá, tiết kiệm thời gian. Trong khi đó giới hạn phát hiện tốt hơn hai phương pháp trên [3]. Qua khảo sát một số điều kiện tối ưu của phương pháp này chúng tôi áp dụng để xác định hàm lượng amoni trong nước ngầm Hà Nội, đặc biệt là các khu vực Văn Điển, Mai Động nơi nguồn nước đang bị ô nhiễm nặng.

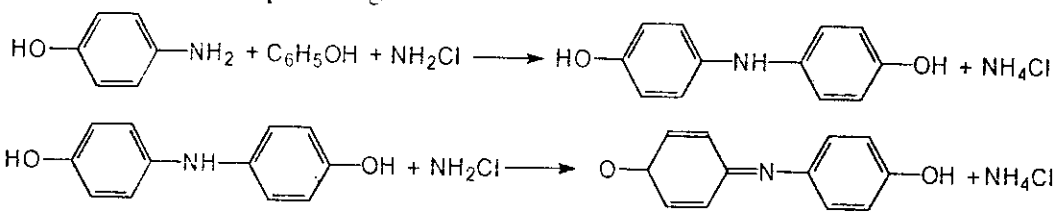
II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trong môi trường kiềm dung dịch amoniac tương tác với hypochlorit tạo thành monochloramin sau đó monochloramin phản ứng với phenol tạo thành n-amino phenol:

$$NH_3 + OCl^- \rightarrow NH_2Cl + OH^- \quad (1)$$

$$C_6H_5O^- + NH_2Cl \rightarrow HOC_6H_4NH_2 + Cl^- \quad (2)$$

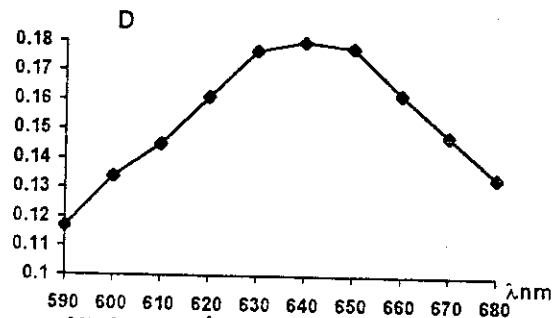
Sản phẩm của phản ứng (2) tiếp tục kết hợp với phân tử phenol thứ 2 tạo thành 4,4'-dihydroxyldiphenylamin và sau đó là phản ứng tạo thành hợp chất màu indophenol theo các phản ứng sau:



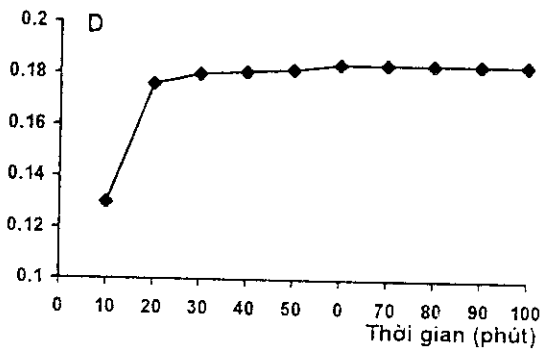
Indophenol

Khi thêm vào dung dịch Natri Nitroprusside sẽ có tác dụng xúc tác làm cho phản ứng nhanh hơn đồng thời nó lại tham gia phản ứng với p-aminophenol tạo thành sản phẩm có màu tương tự như hợp chất Indophenol. Phản ứng xảy ra theo 2 hướng và kết quả là làm tăng cường độ màu và độ nhạy của phương pháp.

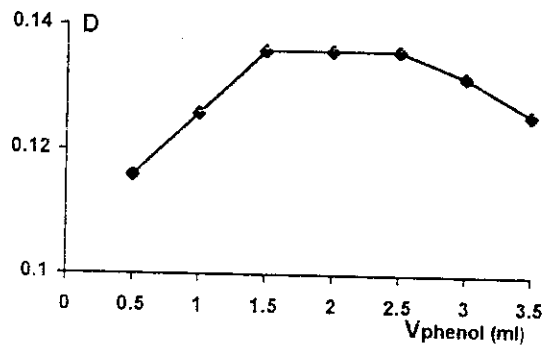
Indophenol là một hợp chất mang màu. Trong môi trường axit, indophenol có màu đỏ. Còn trong môi trường kiềm nó có màu xanh. Để ngăn ngừa sự tạo thành các hydroxyt kim loại gây khó khăn cho quá trình xác định người ta thường thêm các tác nhân tạo phức như EDTA, axit xitric, natri kali tatrat, hoặc KF. Các kết quả nghiên cứu khảo sát phổ hấp thụ ánh sáng của hợp chất indophenol (Hình 1) cho thấy hợp chất này hấp thụ cực đại tại vùng 630-650m, phù hợp với tài liệu tham khảo [2]. Mặt khác các kết quả thực nghiệm cho thấy phức này được hình thành sau một thời gian ngắn và bền (Hình 2). Việc xác định tốt nhất là sau 20 phút kể từ khi cho thuốc thử. Sau khi khảo sát một số điều kiện tối ưu của phép đo như lượng phenol và hypochlorit (Hình 3, 4), khoảng tuyến tính tuân theo định luật Beer (Hình 5) một số yếu tố ảnh hưởng đến phép xác định. Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu mức độ ô nhiễm amoni đối với nước ngầm khu vực Văn Điển, khu vực Mai Động dọc sông Kim Ngưu và ven Hồ Tây.



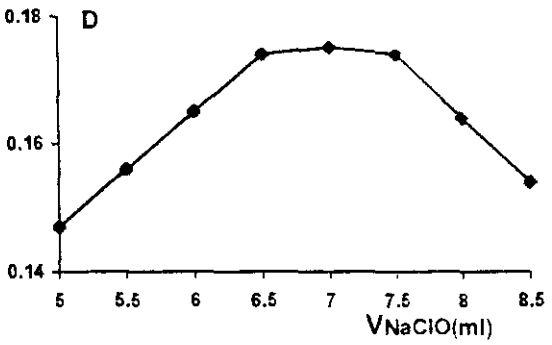
Hình 1 : Phổ hấp thụ ánh sáng của hợp chất Indophenol



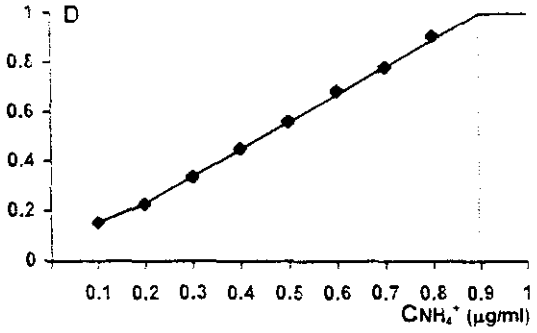
Hình 2 : Sự phụ thuộc của mật độ quang vào thời gian



Hình 3 : Sự phụ thuộc của mật độ quang vào hàm lượng phenol



Hình 4 : Ảnh hưởng của mật độ quang vào lượng NaClO



Hình 5 : Sự phụ thuộc của mật độ quang vào nồng độ amoni

III. MỘT SỐ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH MẪU NƯỚC NGẦM KHU VỰC VĂN ĐIỂN

Thị trấn Văn Điển là khu công nghiệp với hơn 10 nhà máy, xí nghiệp sản xuất. Nước thải của các nhà máy này cùng với nước thải thành phố chưa được xử lý chảy qua từ 2 sông Tô Lịch và Kim Ngưu làm cho môi trường nước ở đây bị ô nhiễm nặng nề. Mặt khác, ở đây tồn tại nghĩa trang thành phố từ lâu, liệu có ảnh hưởng đến nguồn nước ngầm của khu vực? Các báo cáo về sức khoẻ y tế cộng đồng cho thấy tỉ lệ mắc các loại bệnh hiểm nghèo của người dân sống ở khu vực này cao hơn rất nhiều so với các khu vực khác.

Để đánh giá mức độ ô nhiễm môi trường nước bởi các hợp chất hoá học, đặc biệt là đối với sự ô nhiễm amoni, đối với nguồn nước ngầm khu vực này. Chúng tôi đã tiến hành xác định hàm lượng amoni trong các loại giếng nước sinh hoạt. Các điểm lấy mẫu được lựa chọn phù hợp với mục đích điều tra trên.

Các kết quả phân tích đưa ra ở bảng 1 dưới đây cho ta thấy so với tiêu chuẩn Việt Nam (TCVN) [4], các mẫu ở đây đều vượt quá tiêu chuẩn cho nước uống, thậm chí có 3 mẫu vượt quá tiêu chuẩn nước sinh hoạt. Cũng từ bảng kết quả trên ta thấy càng gần nghĩa trang Văn Điển hàm lượng NH_4^+ càng cao chứng tỏ nguồn nước bị ô nhiễm có nguồn gốc từ nghĩa trang Văn Điển.

Mặt khác, độ sâu của giếng cũng ảnh hưởng đến hàm lượng amoni, cụ thể giếng càng sâu thì hàm lượng amoni càng nhỏ. Việc sử dụng nước ngầm cho sinh hoạt và ăn uống nên chỉ sử dụng các giếng khoan có độ sâu thích hợp.

Bảng 1 : Kết quả phân tích xác định hàm lượng amoni khu vực Văn Điển

Mẫu số	Độ sâu của giếng (m)	Vị trí lấy mẫu	Loại giếng	K/cách tới Nghĩa trang Văn Điển (km)	Nồng độ amoni (mg/l)
1	23	Đầu chợ Vĩnh Quỳnh	Khoan	1,0	11.50
2	7	Làng Vĩnh Linh	Khơi	1,0	12,45
3	5,5	Làng Quỳnh Đô	Khơi	1,5	7,8
4	48	Xã Ngọc Hồi	Khoan	2,0	3,90
5	22	TT Cơ khí Liên Ninh	Khoan	2,5	10,67
6	17	Xã Ngũ Hiệp	Khoan	4,0	8,00
7	24	Xã Tứ Hiệp	Khoan	1,5	7,13

IV. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG AMONI TRONG NƯỚC NGẦM KHU VỰC MAI ĐỘNG VÀ LÀNG TRÍCH SÀI VEN HỒ TÂY

Cùng với việc khảo sát mức độ ô nhiễm NH_4^+ ở khu vực Văn Điển, chúng tôi tiến hành khảo sát mức độ ô nhiễm NH_4^+ trong nước ngầm khu vực Mai Động dọc sông Kim Ngưu, một trong những con sông chuyên chở nước thải của thành phố chảy qua khu vực Văn Điển. Mặt khác khảo sát một số mẫu nước giếng khoan khu vực ven Hồ Tây để kiểm tra so sánh. Các kết quả được đưa ra ở bảng 2 cho thấy nước giếng khoan ở khu vực Mai Động cũng bị ô nhiễm nặng. Đối với giếng sử dụng càng lâu thì khả năng ô nhiễm càng cao và khoảng cách giếng càng gần sông thì mức độ càng lớn. Khu vực ven Hồ Tây hầu hết là đạt tiêu chuẩn nước sạch.

Bảng 2: Kết quả xác định hàm lượng amoni trong nước ngầm khu vực Mai Động và Hồ Tây

Mẫu số	Loại giếng	Độ sâu (m)	Khoảng cách đến sông Kim Ngưu (Hồ Tây)	Thời gian sử dụng (năm)	Mật độ quang D	Nồng độ Amoni trong dung dịch đo (µg/ml)	Nồng độ thực trong mẫu ban đầu (µg/ml)	Độ pha loãng (lần)	Thể tích mẫu pha dung dịch (ml)
1	Khoan	36	300	3	0,340	0,36	45	10	2
2		38	500	5	0,218	0,22	27,5	10	2
3		25	1.000	5	0,211	0,21	13,125	5	2
4		25	200	1	0,363	0,38	22,71	5	2
5		32	100	3	0,497	0,56	70	10	2
6		36	600*	2	0,280	0,58	3,5	0	2
7		36	600*	7&	0,350	0,37	1,85	0	5
8		36	600*	7&	0,385	0,41	2,05	0	5

** Kí hiệu khoảng cách với Hồ Tây* *& Kí hiệu thời gian sử dụng là tháng*

V. KẾT LUẬN

- Đã khảo sát một số điều kiện tối ưu của phương pháp đo quang bằng thuốc thử phenol-hypoclorit xác định amoni như đo ở bước sóng λ=640nm, thời gian ổn định là 20 phút sau khi cho thuốc thử. Lượng phenol 5% lấy vào là 2ml lượng NaClO là 7ml. Khoảng tuyến tính tuân theo định luật Beer là từ 0,2-0,9µg/ml.

- Ứng dụng phương pháp này để đánh giá mức độ ô nhiễm của khu vực Văn Điển. Cho thấy nguồn nước ngầm khu vực này bị ô nhiễm amoni rất mạnh và có nguồn gốc từ nghĩa trang Văn Điển. Nước ngầm khu vực dọc bờ sông Kim Ngưu bị ô nhiễm rất nặng, hầu hết vượt quá chỉ tiêu cho phép đối với nước sạch có mẫu cao hơn hàng chục lần. Cần sớm có biện pháp khắc phục hiện tượng này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. WHO Guidelines of Drinking Water Quality, Vol. 1; Genera, 1993.

2. A.Gouzinis, N.Komids, D.V.Vayenas and G.Lyberatos, Removal of Mn and simultaneous removal of NH_3, Fe and Mn from potable water using a trickling filter, Water research, vol. 22, No. 8, PP. 2442-2450, 1998.

3. EPA. Methods and Guidance for Analysis of Water, 1997.

4. TCVN "nước uống" 2681-1978, Hà Nội, 1980.

Sử dụng phương pháp phân tích miễn dịch để đánh giá vai trò của hệ Bổ thể trong việc đào thải chế phẩm dẫn thuốc loại Liposomes

Trần Minh Hương *, Hiroshi Kiwada **
* Viện Khoa học hình sự
** Graduate school of Pharmaceutical Sciences,
the University of Tokushima, Japan

Summary

The activation of complement system by liposomes was evaluated using immunoassays sush as immunoblotting and Sandwich Enzyme-link immunosorbent assay to analyse the third complement component C3 which bound to liposome surface in the circulation of guinea pigs and rats. A strong correlation between the amount of C3 bound to liposome and the major pharmacokinetic parameters of liposomes in these animals indicates that these immunoassays are reliable methods to evaluate the role of complement in the clearance of liposomes in the body.

I. Giới thiệu

Liposome là những tiểu phân nhỏ, bên ngoài gồm những màng kép cấu tạo bởi các phân tử phospholipid, kẹp giữa là các khoang thân nước. Do vậy, liposome được xem như là một trong những chất dẫn thuốc lý tưởng. Tuy nhiên, sau khi được đưa vào máu, các tiểu phân liposome nhanh chóng kết hợp với các protein huyết, đặc biệt là các protein của hệ bổ thể. Sự hoạt hóa của các protein của hệ bổ thể có thể sẽ dẫn đến: 1) sự phá huỷ cấu trúc màng liposome; 2) thúc đẩy quá trình thực bào (opsonic activation). Trong cả hai quá trình này, thành phần C3 của hệ bổ thể đóng vai trò rất thiết yếu [1]. Bởi vậy, việc đánh giá mức độ kết hợp của C3 với các tiểu phân liposome, qua đó xác định mức độ hoạt hoá của hệ bổ thể sẽ giúp cho việc đánh giá mức độ ảnh hưởng của hệ bổ thể đối với sự đào thải liposome trong cơ thể sống, từ đó có thể cung cấp các thông tin cho việc thiết kế các chế phẩm liposome cũng như giúp chẩn đoán được động học của liposome trong cơ thể con người.

II. Phương pháp nghiên cứu

Sau khi được đưa vào tĩnh mạch đùi của động vật thử nghiệm, máu được lấy qua động mạch cổ, liposome được tách ra khỏi huyết thanh, sau đó các protein

huyết kết hợp trên bề mặt các tiểu phân liposome được phân lập để làm mẫu phân tích thành phần C3. Thêm nữa, để đánh giá trực tiếp vai trò của hệ bổ thể, một số động vật đã được tiêm một lượng chất ức chế hệ bổ thể, chất K76, sau đó lượng C3 kết hợp với liposome trong các động vật này được so sánh với lượng C3 kết hợp trong các động vật khỏe mạnh.

1. Vật liệu

Các chế phẩm liposome được điều chế tại phòng thí nghiệm Bào chế sinh dược học, trường Đại học Tổng hợp Tokushima, Nhật bản [2].

Trừ kháng thể đơn dòng kháng C3 được điều chế cũng tại phòng thí nghiệm trên, các kháng thể khác được mua từ hãng Bio-Rad (Hoa kỳ)

Chuột cống trắng (rat), giống đực, dòng Wistar; chuột lang (guinea pig), giống đực, dòng Hartley được sử dụng

2. Phương pháp tách liposome khỏi huyết thanh và phân lập các protein kết hợp trên bề mặt liposome

Phương pháp Spin-column [3] dựa trên nguyên lý kết hợp lực hấp thụ và lực ly tâm được sử dụng để tách các tiểu phân liposome từ huyết thanh. Liposome được thu hồi, rửa sạch bằng quá trình siêu ly tâm. Sau đó, các protein kết hợp trên bề mặt các tiểu phân liposome này được phân lập để làm mẫu phân tích thành phần C3

3. Phương pháp Immunoblotting để định tính C3 trên bề mặt liposome

Sau khi phân lập, các protein kết hợp với liposome được tách bằng phương pháp điện giải Sodium dodecyl sulphate polyacrylamid gel electrophoresis (SDS-PAGE) và sau đó được chuyển sang một màng nitrocellulose bằng phương pháp điện di. Màng nitrocellulose này sau đó được ủ với kháng thể đơn dòng kháng C3, sau đó với một kháng thể thứ hai có gắn peroxidase, sau cùng được bộc lộ với dung dịch phát hiện.

4. Phương pháp Enzyme-link immunosorbent assay (ELISA) định lượng C3

Phương pháp Sandwich ELISA được sử dụng với hai kháng thể: một kháng thể đơn dòng kháng C3 và một kháng thể đa dòng kháng C3 có gắn peroxidase.

III. Kết quả và thảo luận

1. Phân lập liposome từ huyết thanh

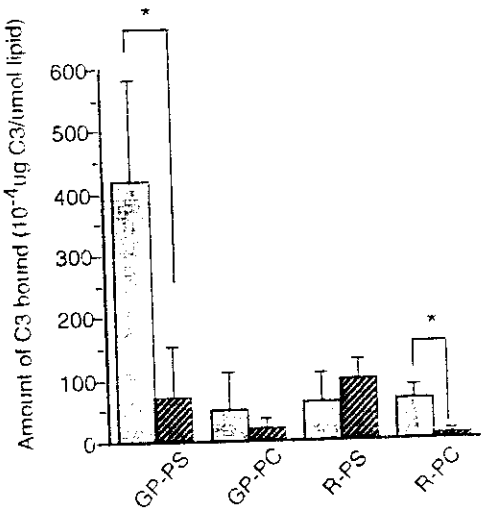
Kết quả phân lập liposome bằng phương pháp Spin-column cho thấy ở fraction thứ 3 độ hoạt động phóng xạ của chất đánh dấu gắn vào màng liposome tập trung rất cao trong khi đó lượng protein là không đáng kể. Trái lại, hầu hết lượng protein tập trung ở fraction thứ 11-13 trong khi đó lượng liposome hầu như không còn. Kết quả này cho thấy liposome đã được tách hoàn toàn khỏi phần protein huyết không kết hợp với liposome.

2. Xác định C3 kết hợp trên bề mặt tiểu phần liposome bằng phương pháp Immunoblotting

Kết qủa cho thấy hầu như chỉ có một thành phần duy nhất ở 200 kDa tương ứng với khối lượng phân tử của C3 được phát hiện. Chỉ riêng đối với chế phẩm PS liposome trong trường hợp chuột lang là có một band phụ ở 110 kDa, tuy nhiên đây có thể chỉ là chuỗi anpha bị tách ra từ phân tử C3. Thí nghiệm này chỉ ra tính đặc hiệu rất cao của kháng thể đơn dòng này với C3 của cả hai loài chuột cống trắng và chuột lang, kháng thể này được sử dụng tiếp theo để định lượng C3 bằng phương pháp ELISA.

3. Định lượng C3 kết hợp trên bề mặt tiểu phân liposome

Kết quả định lượng C3 bằng phương pháp Sandwich ELISA với kháng thể đơn dòng đặc hiệu kháng C3 được chỉ ra ở Hình 1. Kết quả cho thấy, ở chuột lang khoẻ mạnh, lượng C3 kết hợp với PS liposome nhiều gấp 8 lần lượng C3 ở PC liposome (42 và 5,1 ngC3/umol phospholipid). Hơn nữa, so sánh với kết quả ở chuột lang khoẻ mạnh, ở chuột lang bị tiêm chất ức chế hệ bổ thể K76, lượng C3 kết hợp với PS liposome giảm một cách đáng kể (trị số P: 0,01), trong khi đó không có sự khác biệt có ý nghĩa đối với C3 kết hợp với PC liposome (P: 0,349). Những kết quả này chỉ ra rằng hệ bổ thể đã được hoạt hoá ở chuột lang khi có mặt PS liposome song không bị hoạt hoá khi có mặt PC liposome. Những kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu dược động học ở đó hệ số thanh thải toàn phần (CLtotal) cũng như hệ số thanh thải qua gan (CLhepatic) của chế phẩm PS liposome giảm rất mạnh ở chuột lang đã bị tiêm K76, trong khi đó đối với chế phẩm PC liposome, các thông số dược động học này không hề suy giảm khi sử lý chuột bằng K76 [4].



Hình 1. Lượng C3 kết hợp với liposome (PS hoặc PC liposome) ở chuột lang (GP) và chuột cống trắng (R). Cột chấm : động vật khoẻ mạnh; cột gạch chéo : động vật bị sử lý bằng K76. * giá trị $P < 0,05$

Trái lại với trường hợp chuột lang, ở chuột cống trắng lượng C3 kết hợp với PC liposome giảm một cách có ý nghĩa sau khi sử lý bằng K76. Phù hợp với kết quả này là sự giảm có ý nghĩa thống kê quan sát được với các thông số dược động học CLtotal và CLhepatic ở chuột cống trắng bị sử lý bằng K76 [4]. Tuy nhiên, việc tiêm vào chuột cống trắng chất ức chế hệ bổ thể bằng K76 đã không hề làm thay đổi lượng C3 kết hợp với PS liposome, kết quả này chỉ ra khả năng không có sự tham gia của hệ bổ thể vào quá trình đào thải PS liposome ở chuột cống trắng, như đã báo cáo [5].

IV. Kết luận

Việc đánh giá mức độ hoạt hoá của hệ bổ thể đã được thực hiện bằng cách sử dụng các phương pháp phân tích miễn dịch để đáng giá lượng C3 kết hợp trên bề mặt tiểu phân liposome. Mối tương quan chặt chẽ giữa mức độ hoạt động của hệ bổ thể và các hệ số thanh thải chính của các chế phẩm liposome xác định trong nghiên cứu này chỉ rõ rằng phương pháp phân tích miễn dịch thành phần C3 là một phương pháp tin cậy để đánh giá vai trò của hệ bổ thể trong việc đào thải chế phẩm dẫn thuốc liposome trong cơ thể sống.

Tài liệu tham khảo

1) H. Harashima, H. Matsuo, H. Kiwada, *Advanced Drug Delivery Review*, **32**, 61-79 (1998).

2) H. Harashima, T. M. Huong et al., *Pharmaceutical Research*, **13**, 1704-1709 (1996).

3) A. Chonn, S. C. Semple, P. R. Culis, *J. Biol. Chem.*, **267**, 18759-18765 (1992)

4) T. M. Huong, H. Harashima, H. Kiwada, *Biol. Pharma. Bull.* **22**, 515-520 (1999).

5) J. A. A. M. Kamps, H. W. M. Morselt, G. L. Scherphorf, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, **256**, 57-62 (1999).

TIỂU BAN

CÁC PHƯƠNG PHÁP

TÁCH VÀ SẮC KÝ

CHẾ TẠO VÀ SỬ DỤNG BỘ TÍCH GÓP TRONG PHÂN TÍCH HG BẰNG PHƯƠNG PHÁP CV-AAS

MANUFACTURING AND USING AMALGAM COLLECTOR TO DETERMINE MERCURY BY COLD VAPOUR ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

Nguyễn Văn Đông, Cù Thành Long

Bộ Môn Hóa Phân Tích, Khoa Hóa, ĐHKHTN, ĐHQG Tp. Hồ Chí Minh

Summary

Mercury is a chemical element having its widerspread uses in science and technology. However, as neural toxicants, Hg and its compounds can be accumulated and stayed in body, so the control of Hg always plays an important role in hygien and safety of foofstuffs, drinking water.... There are many methods of Hg analysis such as molecular spectrometry, ASV, NAA, GF-AAS, ICP-AES, ICP-MS, CV-AFS... In this work, we elaborate a high sensitive technique, CV-Amalgam-AAS, to do Hg analysis.

I.Mở đầu

Thủy ngân là một nguyên tố có nhiều ứng dụng trong khoa học kỹ thuật, tuy nhiên đây cũng là nguyên tố rất độc hại đối với con người. Khi xâm nhập vào cơ thể, thủy ngân bị đào thải rất chậm và cứ tích tụ dần dần và gây nhiễm độc ngày càng trầm trọng[1]. Thủy ngân liên kết rất mạnh với các protein, peptid, pyrimidine, nucleoside, nucleotide và các aminoacid nhất là với L-Cystein. Chúng có tác dụng ức chế các hệ men, phá vỡ các quá trình trao đổi chất, gây thương tổn hệ thần kinh trung ương.

Có nhiều phương pháp xác định Hg như trắc quang[2], cực phổ, GF-AAS[3], CV-AAS[4], ICP[5], ICP-MS[6], NAA[7], CV-AFS[8]. Trong điều kiện Việt nam hiện nay, các phương pháp rất nhạy như ICP-MS, CV-AFS không được phổ biến do những hạn chế về thiết bị. Đối với các đối tượng nước môi trường, thực phẩm các phương pháp hiện nay chưa đạt độ nhạy cần thiết nên nhất thiết phải làm giàu.

Thủy ngân kim loại có tính chất đặc biệt là rất dễ tạo Amalgam với một số kim loại quý như Ag, Au, Cu....ở nhiệt độ thường; amalgam sẽ giải phóng ra hơi Hg ở nhiệt độ đủ cao. Tận dụng tính chất này chúng tôi nghiên cứu phương pháp tích góp Hg trên Au và sử dụng kỹ thuật này để làm giàu Hg rồi xác định nó bằng phương pháp CV-AAS thông thường. Để phân biệt, chúng tôi gọi đây là phương pháp CV-Amalgam-AAS.

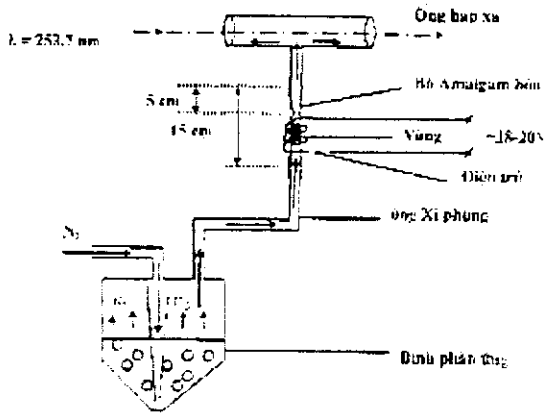
II. Thiết bị và hóa chất

- $HgCl_2$ (Merck); $SnCl_2$ (TQ); HNO_3 (TQ).
- Ống quartz tự chế id=3.5mm; L=15cm.
- Dây vàng ϕ=0.1mm, băng keo chịu nhiệt.
- Máy biến thế, lưu lượng khí kế.
- Máy AAS Perkin Elmer 3300 và bộ hóa hơi MHS-10.

III. Chế tạo bộ tích góp Hg

- Cân 0.8g dây vàng, cuộn lại thành bó có đường kính khoảng 3.5mm, dài 5cm.
- Ống quartz AB được thắt "eo ếch" ở vị trí 1/3 ống tính từ B.
- Đưa bó dây vàng vào bên trong ống từ đầu A đến vị trí "eo ếch".

- Dây điện trở xoắn (dây điện trở của bếp điện trần) được cắt ngắn, dài khoảng 7cm, điện trở đo được khoảng 18-20ơm.
- Lồng ống quartz chứa dây vàng vào bên trong lòng điện trở sao cho dây vàng được phủ kín bởi dây điện trở.
- Nối đầu B vào cuvet quartz chữ T của bộ MHS-10, đầu A được nối vào ống siphon dẫn hơi Hg từ bình chứa mẫu của bộ MHS-10.
- Cố định mối nối bằng băng keo chịu nhiệt để hơi Hg không thoát ra ngoài.
- Nối điện trở vào biến thế, điều chỉnh thế sao cho dòng qua điện trở khoảng 4-5A.
- Lắp bộ MHS-10 có bộ tích góp vào máy PE-3300.



Hình 1: Sơ đồ thiết bị hệ thống CV-Amalgam.

- Lấy 20mL dung dịch chứa 20ng Hg vào bình phản ứng của bộ MHS-10 theo dõi biến đổi độ hấp thu Hg trên máy AAS theo thời gian.
- Điều chỉnh lưu lượng khí mang (N_2 hay Ar) qua bộ MHS-10 sao cho lưu lượng khí qua khoảng 13-15L/giờ.
- Bơm $SnCl_2$ vào bình phản ứng, theo dõi biến đổi độ hấp thu. Nếu độ hấp thu vẫn bằng 0.000; chứng tỏ toàn bộ Hg bay ra đã tạo amalgam trên dây vàng. Nếu độ hấp thu tăng, một phần Hg không tạo amalgam và đi đến cuvet hấp thu. Điều này có thể do 3 nguyên nhân chính sau đây:

+ Do lượng Hg quá nhiều, lượng Au không đủ để hấp thu Hg.

+ Do tốc độ khí mang quá lớn, hơi Hg bay quá nhanh, không kịp tạo amalgam trên dây Au.

+ Do hình học của bó dây Au chưa thích hợp, còn nhiều khe hở giữa các dây vàng và giữa bó dây Au với thành ống quartz nên hơi Hg bay qua tự do mà không tiếp xúc được vào bề mặt vàng. Giải quyết vấn đề này theo những hướng sau:

+ Giảm lượng Hg trong mẫu.

+ Giảm tốc độ khí mang.

+ Tăng lượng Au trong ống thạch anh.

IV. Hoạt động của bộ tích góp Hg

- Cho khí mang sục qua bộ MHS-10 với lưu lượng 15L/giờ.
- Bật máy biến thế đốt nóng điện trở để đuổi hết Hg bám trên dây vàng.
- Cho 20mL mẫu chứa khoảng 10-20ng Hg vào bộ tích góp Hg, thêm vài giọt $K_2Cr_2O_7$ 0.1%
- Bơm khoảng 0.5mL $SnCl_2$ 10% vào bình chứa mẫu.

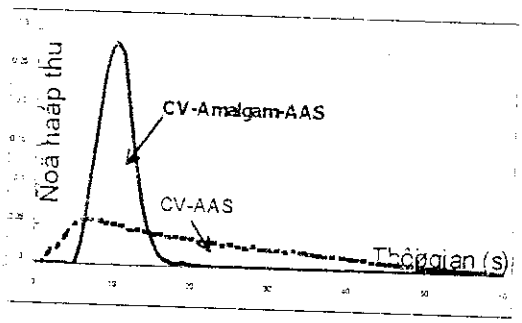
- Sau 5 phút, lấy mẫu ra, thay vào bằng dung dịch nước cất.
- Bật máy biến thế đốt nóng điện trở, đồng thời cho máy AAS ghi tín hiệu hấp thu, sau 15phút, cắt dòng điện qua điện trở, phép đo đã hoàn tất.
- Chờ cho điện trở nguội (3 phút), hệ thống sẵn sàng cho phép đo kế tiếp.

V. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng của phương pháp CV-Amalgam-AAS.

1. Đại lượng đo và độ nhạy của phương pháp CV-AAS và CV-Amalgam-AAS.

Thông thường phương pháp CV-AAS chọn diện tích peak thay vì chiều cao peak làm tín hiệu độ hấp thu. Tuy độ nhạy có cao hơn nhưng thời gian đo kéo dài (khoảng 60s) nên độ ổn định của tín hiệu kém. Tín hiệu đo theo chiều cao peak chỉ đúng khi thành phần matrix trong mẫu đo và mẫu chuẩn tương tự; trong thực tế điều này rất khó xảy ra.

Phương pháp CV-Amalgam-AAS cũng chọn diện tích peak làm tín hiệu đo độ hấp thu nhưng chỉ đo trong một thời gian ngắn (khoảng 10s) nên có độ ổn định cao hơn, mặc khác dạng peak hoàn toàn không tùy thuộc vào thành phần matrix, chiều cao peak cũng khá lớn nên về nguyên tắc cả diện tích peak hay chiều cao peak đều có thể sử dụng được trong phương pháp CV-Amalgam-AAS . Tuy nhiên kiểu đo theo diện tích peak nhạy hơn nên trong khảo sát này chúng tôi thống nhất sử dụng kiểu đo theo diện tích peak.



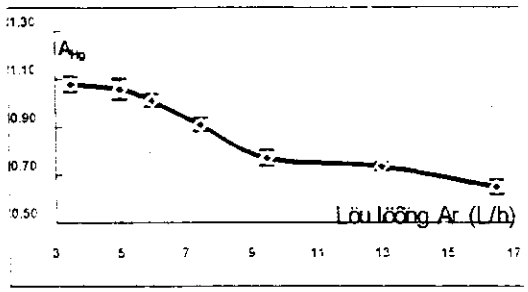
Hình 2: So sánh cách đo diện tích và chiều cao peak giữa phương pháp CV-AAS và CV-Amalgam-AAS

Bảng sau đây trình bày nồng độ đặc trưng của hai phương pháp CV-AAS và CV-Amalgam-AAS tính theo chiều cao và diện tích peak.

	CV-AAS		CV-Amalgam-AAS	
Độ nhạy	Diện tích	Chiều cao	Diện tích	Chiều cao
M_{Hg}(ng)	0.18	4.64	0.08	0.38
Nồng độ đặc trưng (µg/L)	0.009	0.23	0.004	0.019

2. Ảnh hưởng của lưu lượng khí mang.

Khí mang có ảnh hưởng trực tiếp đến thời gian lưu của Hg trong cuvet hấp thu nên cần chọn một khoảng có tốc độ khí mang ổn định. Hình 3 cho biết kết quả khảo sát ảnh hưởng của khí mang đến độ hấp thu của Hg trong phương pháp CV-Amalgam-AAS.

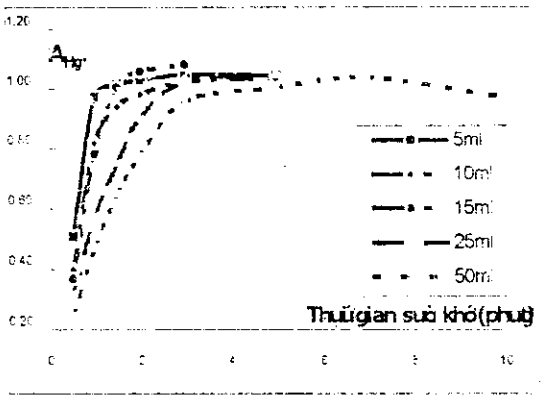


Hình 3: Khảo sát ảnh hưởng của lưu lượng khí mang.

Kết quả cho thấy khi lưu lượng khí mang tăng lên, độ hấp thu của Hg giảm. Tuy nhiên không thể giảm lưu lương khí mang quá thấp vì như thế sẽ làm tăng thời gian lôi cuốn Hg trong dung dịch mẫu. Vì vậy lưu lượng khí mang vừa phải trong giới hạn 3.5-6.0L/giờ được sử dụng trong các thí nghiệm sau này.

3. *Ảnh hưởng của thể tích dung dịch mẫu trong bình phản ứng:*

Bình phản ứng của bộ MHS-10 cho phép thể tích mẫu sử dụng lên đến 50mL. Về nguyên tắc diện tích peak không phụ thuộc vào thể tích mẫu, tuy nhiên thể tích mẫu càng lớn, thời gian để lôi cuốn hơi Hg càng bị kéo dài hơn. Hình 4 cho thấy mối quan hệ của thể tích, thời gian sục khí đến độ hấp thu ổn định.

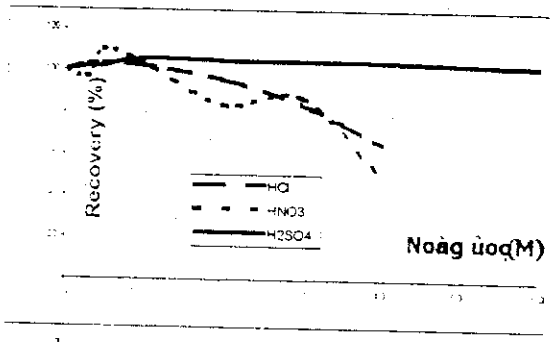


Hình 4: Quan hệ giữa thể tích dung dịch mẫu và thời gian sục khí mang

Kết quả cho thấy đối với thể tích 50mL thì cần 5 phút sục khí .

4. *Ảnh hưởng của nồng độ các acid:*

Các acid được sử dụng trong khảo sát này là HNO_3, HCl, H_2SO_4 là các acid thường được dùng trong xử lý mẫu. Nồng độ các acid trong mẫu đôi khi rất lớn, các acid tương tác với chất khử Hg hay có thể với dây Au gây sai số cho phép xác định. Hình 4 trình bày ảnh hưởng nồng độ của các acid HNO_3, HCl, H_2SO_4 đến độ hấp thu của Hg. Kết quả cho thấy HNO_3 và HCl làm giảm tín hiệu hấp thu của Hg khi nồng độ của chúng vượt quá 2M, trong khi đó H_2SO_4 không gây thay đổi đáng kể nào, tuy nhiên ở nồng độ cao, H_2SO_4 cũng làm giảm độ hấp thu của Hg.



Hình 4: Ảnh hưởng của các acid đến độ hấp thu của Hg

Trong trường hợp nồng độ acid quá cao, có thể pha loãng mẫu hay trung hòa mẫu. Cần chú ý kiểm tra độ tinh khiết của các hóa chất sử dụng.

VI. Kết luận

- Đã đề nghị phươngpháp CV-Amalgam-AAS để xác định thủy ngân dựa trên việc tự thiết kế một bộ tích góp Hg làm bằng cuộn dây vàng. Bộ tích góp này hoạt động ổn định và có thể dùng lại nhiều lần.
- Phương pháp CV-Amalgam-AAS có độ nhạy và độ chính xác cao hơn phương pháp CV-AAS thông thường tuy đều dùng chung bộ MHS-10. Phươngpháp CV-Amalgam-AAS cho phép xác định Hg có trong mẫu đến hàng ppt so với 0.2ppb của phương pháp CV-AAS thông thường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Advanced inorganic chemistry F. Albert Cotton and Geofrey Willkinson John Willey and Sons 1988, p-618-620
2. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Waters Analysis, 1989, 3-119;3-120
3.P. B. Barrera, J. M. Pineiro; Mikrochim. Acta. 1996, Vol. 124, p. 111-122
4. W.R. Hatch, W.L. Ott; Anal Chem., Dec. 1968, Vol. 40, No. 14, p. 2085-2087
5. P.C. Rudner, J.M.C. Pavón: Fresenius J. Anal. Chem.; 1995, Vol. 352, p.615-617
6. C. Haraldsson, B. Lyvén, P. Oehman, J. Munthe; Journal Of Analytical Atomic Spectrometry, Nov. 1994, vol. 9, p. 1229-1232
7. E. Orvini, T.E. Gills, P.D. La Fleur; Ana. Chem.; August 1974, Vol. 46; No.9; 1294-7
8. G. Vermeir, C. Vandecasteele, R. Dams; Anal. Chim. Acta, 242 (1991), 203-8.

PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ THƠM DỄ BAY HƠI TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HEADSPACE - GC FID
QUANTITATIVE ANALYSIS OF PURGEABLE AROMATICS IN WATER BY HEADSPACE - GC / FID

Ngô Trọng Hiền, Trần Văn Huệ, Phạm Thị Ánh
Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm TP. Hồ Chí Minh
Số 2 Nguyễn Văn Thủ, Q.1, TP.Hồ Chí Minh

Summary

Automated Headspace - GC/FID has been successfully used for quantitative determination of Volatile Aromatic compounds in Water with LOD about 0.5ppb.

Tóm tắt

Phương pháp Headspace - GC/FID tự động được sử dụng để phân tích định lượng các hợp chất hữu cơ thơm dễ bay hơi trong Nước với kết quả rất tốt, và cực tiểu phát hiện (LOD) ở khoảng 0.5ppb

MỞ ĐẦU

Phương pháp Headspace - GC/FID đã được nghiên cứu áp dụng để xác định các hợp chất bay hơi trong nhiều nền mẫu khác nhau như : Rượu bia, Polime, Máu, Nước tiểu...[1,2]. Gần đây, trong nước đã áp dụng phương pháp GC/MS sử dụng kỹ thuật lấy mẫu Headspace thủ công (manual headspace) để định lượng các hợp chất hữu cơ bay hơi trong nước [3]. Tuy phương pháp thông thường để định lượng các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trong nước là phương pháp Purge and Trap - GC/MS [4], song chúng tôi cũng thử sử dụng phương pháp Headspace tự động - GC/FID để định lượng các hợp chất thơm dễ bay hơi trong nước.

KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

I. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

I.1. NGUYÊN TẮC

Các hợp chất hữu cơ thơm dễ bay hơi (Purgeable Aromatics) được tách chiết lên pha hơi (headspace) bằng cách gia nhiệt và sục khí vào mẫu, pha hơi này được đưa vào máy Sắc ký khí cột mao quản để định lượng với đầu dò ion hóa ngọn lửa (FID). Tất cả các thao tác trên đều được thực hiện tự động với thiết bị Headspace Sampler HS40XL-Perkin Elmer. Chất nội chuẩn được dùng ở đây là n-Propylbenzen.

I.2. TIẾN TRÌNH THỰC HIỆN

a/ Điều kiện chạy máy sắc ký khí:

* GC: máy GC đầu dò FID - Perkin Elmer Autosystem
Cột : DB.624-30mx0.25mm, J&W
t° lò: 40°C/5'-6°C- 110°C -10°C-150°C
t° inj : 250°C; t° ECD : 350°C
He : 10 psi; Split : 1/2

* Headspace: máy Headspace Sampler HS 40XL - Perkin Elmer
Oven. temp: 50°C
Therm. time: 5'
Press. time: 3'
Inj. time: 0.1'

b/ Chuẩn bị dung dịch chuẩn:

Từ nội chuẩn n-Propylbenzen (2mg/ml, Accustandard) và chuẩn **Purgeable Aromatics** gồm các hợp chất Benzen, Toluen, Clorobenzen, Etylbenzen, 1,2-

diclorobenzen, 1,4-diclorobenzen, 1,3-diclorobenzen. Xylen tổng với nồng độ mỗi chất là 0.2mg/ml (Accustandard) pha các dung dịch chuẩn có các nồng độ tương ứng:

Chuẩn	C1	C2	C3	C4
Purgeable Aromatics (ppb)	60	40	20	10
n-Propylbenzen (ppb)	40	40	40	40

Các chuẩn cho vào các lọ headspace + 2g Na_2SO_4 khan, cho chạy Headspace-GC tự động điều kiện trên.

Dựng đường chuẩn y = f(x)

với y: tỉ lệ diện tích S_c / S_{nc} ;

x: nồng độ các chuẩn C1, C2, C3 **Purgeable Aromatics**

c/ Chuẩn bị mẫu:

Pha nội chuẩn vào trong mẫu để nồng độ nội chuẩn trong mẫu và trong các dung dịch chuẩn bằng nhau (40ppb). Cho chạy Headspace-GC tự động các mẫu cùng điều kiện trên.

I.3. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ

Hàm lượng (HL ppb) **Purgeable Aromatics** trong mẫu được tính:

$$HL_i = (X_i . V) / V_o$$

Với HL_i : Hàm lượng cấu tử trong dung dịch mẫu phân tích của lần đo i (ppb)

X_i : Số đo tính từ đường chuẩn và tỉ lệ diện tích mẫu tương ứng lần đo thứ i

V : Thể tích định mức (ml)

V_o: Thể tích mẫu ban đầu (ml)

II. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP

II.1. Thực hiện trên mẫu thử nghiệm thành thạo NATA SUB-PROGRAM 45:

Từ mẫu dự thi thử nghiệm thành thạo do NATA tổ chức, ta pha loãng đến 10.000 lần bằng dung dịch nội chuẩn nồng độ 40ppb và cho chạy Headspace-GC tự động ở cùng điều kiện trên, với công thức trên, tính toán ta có:

II.2. Kết quả:

*** Bảng Kết quả Purgeable Aromatics đo được của TTDVPTTN và NATA:**

No	Analysis	Ampoule No.	NATA (ppb)	TTPT (ppb)	%RSD n=3	LOD (ppb)
1	Benzen	0313	13.65	14.6	2.7	0.3
		1313	26.55	27.6	0.3	
2	Toluen	0313	24.25	25.2	1.5	0.3
		1313	32.6	32.1	0.1	
3	Clorobenzen	0313	31.3	31.2	3.1	0.3
		1313	39.4	39.4	2.9	

4	Etylbenzen	0313 1313	20.3 15.6	20.9 15.9	1.7 0.8	0.3
5	Tổng xylen	0313 1313	14.7 19.9	15.4 20.1	1.0 0.2	0.5
6	1,4-Diclorobenzen	0313 1313	22.6 35.9	21.3 32.4	0.9 0.8	0.5

KẾT LUẬN

So sánh kết quả giữa kết quả thực nghiệm của Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nhiệm và kết quả phản hồi từ NATA cho thấy Phương pháp phân tích Headspace (HS-GC/FID) đạt hiệu quả rất tốt và phù hợp cho việc phân tích các hợp chất **Purgeable Aromatics** trong đối tượng mẫu Nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

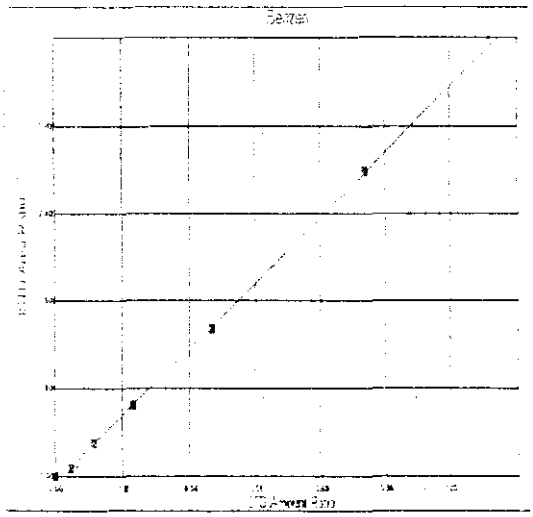
1/ B. KOLB, *Applied Headspace Gas Chromatography*, J.WILEY & SONS, 1994.

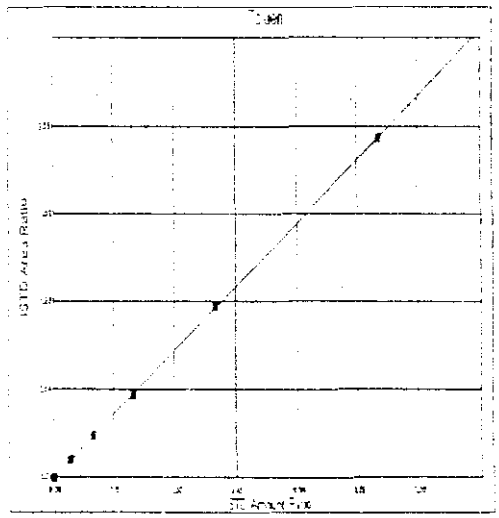
2/ NGÔ TRỌNG HIỀN, *Luận Văn Tốt Nghiệp*, Đại Học Tổng Hợp TP.HCM, 1997.

3/ PHẠM HÙNG VIỆT, DƯƠNG TUẤN ANH, DƯƠNG HỒNG ANH, *Hội Thảo Quốc Gia Chất Lượng Nước và Kiểm Soát Chất Lượng Nước, VASS*, 91-97, Hà Nội, 1997.

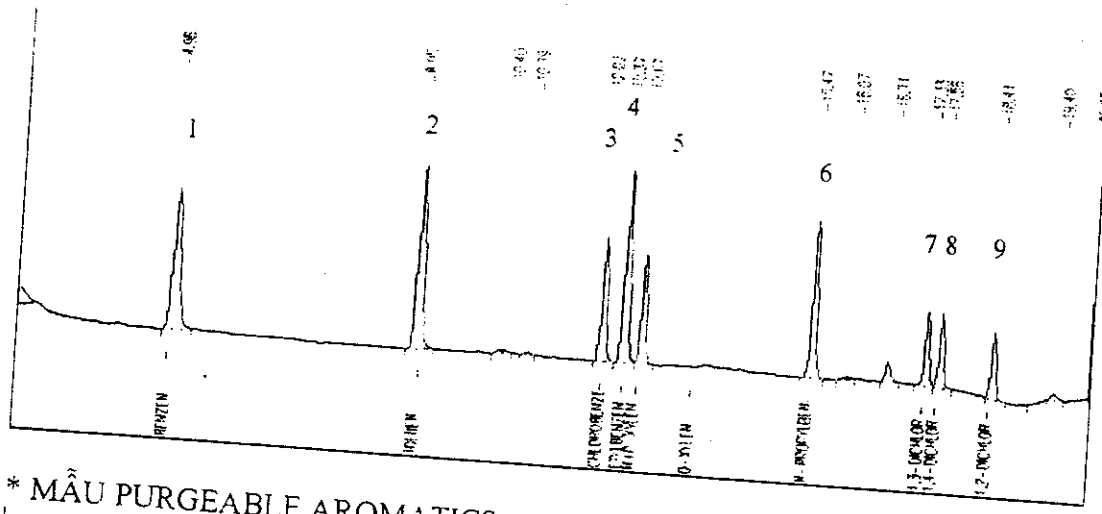
4/ A.D. EATON, L.S. GLESLEERI, A.E. GREENBERG, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 6220B Purge and Trap Gas Chromatographic Method I, 6.39-6.42, American Public Health Association, 19th Ed., Washington DC, USA, 1995.

* ĐƯỜNG CHUẨN CỦA CÁC HỢP CHẤT PURGEABLE AROMATICS



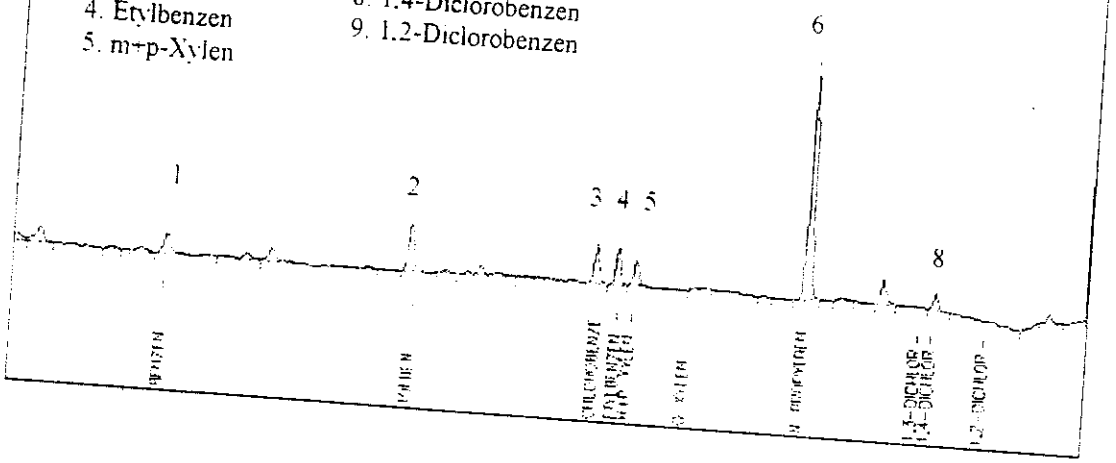


* CHUẨN PURGEABLE AROMATICS



* MẪU PURGEABLE AROMATICS

1. Benzen
2. Toluen
3. Clorobenzen
4. Etylbenzen
5. m+p-Xylen
6. n-Propylbenzen
7. 1.3-Diclorobenzen
8. 1.4-Diclorobenzen
9. 1.2-Diclorobenzen



ĐỊNH TÍNH PHẨM MÀU AZO TRONG VẢI, DA
GC-MS QUALITATIVE ANALYSIS OF AZO DYES IN TEXTILE, LEATHER

Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Văn Thới
Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm TP HCM

Summary

Azo dyes present in textile, leather samples may be qualitatively analyzed by GC-MS after reductive cleavage of azo dyes with sodium dithionite at pH 6 into free aromatic amines.

Tóm tắt

Phẩm màu azo nhuộm trong vải, da có thể được định tính bằng phương pháp GC-MS sau khi khử chặt đứt nối azo, để phóng thích amin thơm bằng phản ứng với natri dithionit ở pH 6.

I. MỞ ĐẦU

Các phẩm màu azo từ lâu đã bị cấm sử dụng vì chúng là những tác nhân gây ung thư. Tuy nhiên chúng vẫn được sản xuất và xuất qua những nước đang phát triển để sử dụng: những cơ sở dệt nhuộm ở các nước này vẫn rải rác dùng chúng để nhuộm vải hoặc da dùng trong ngành may mặc, giầy dép hoặc những dụng cụ sinh hoạt khác.

Do đó định tính phẩm màu azo là cần thiết để phục vụ xuất khẩu, bảo vệ sức khoẻ người tiêu dùng.

II. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

II.1 Phương pháp phân tích : [1],[2]

1. Vải, da ...được cắt vụn và cho vào bình thủy tinh có chứa dung dịch đệm axit citric / natri citrat ở pH 6, khuấy và đun nóng ở 70°C trong vòng 30 - 60 phút. Dung dịch natri dithionit được cho vào bình phản ứng, đậy kín tiếp tục khuấy và đun nóng ở 70°C thêm 30 - 45 phút nữa. Phản ứng khử, cắt đứt nối azo xảy ra với sự phóng thích amin thơm. Sau đó trích lỏng - lỏng với t - butyl metyl ete, làm khan, cô cạn , thêm trở lại 2 ml metanol hoặc etyl axetat và bơm vào máy GC-MS.

2. Phân tích trên máy Sắc ký ghép khối phổ (GC-MS)

   a) Điều kiện chạy máy sắc ký khí

   - Máy sắc ký khí Fisons Series II
   - Chương trình nhiệt cho phân sắc ký khí :

     $$60\,°C\,(1\text{ phút}) \xrightarrow{8°/\text{ phút}} 220\,°C \xrightarrow{2°/\text{ phút}} 260\,°C\,(5\text{ phút})$$

   - Nhiệt độ buồng hoá hơi : 250 °C
   - Ap suất khí mang (Helium) : 21 psi

- Cột sắc ký khí Bp5, 50 m x 0,32 mm x 0,25 µm

b) Điều kiện chạy khối phổ :

- Máy khối phổ Fisons MD 800 thuộc loại tứ cực (quadrupole)
- Chương trình khối phổ :

  Full Scan : Mass 29-550
  Scan time (giây): 0,90
  Inter. Scan Delay (giây) : 0,10
- Điều kiện ion hoá :

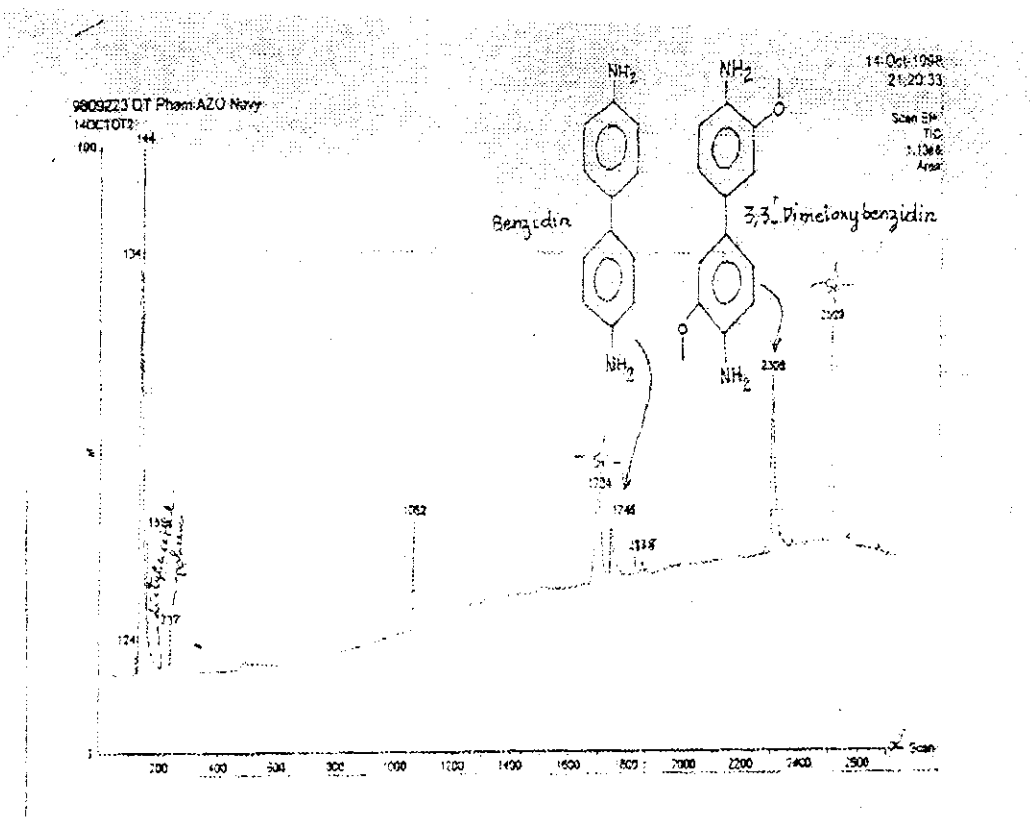
  Nhiệt độ buồng ion hoá : 200 °C
  Nhiệt độ Interface : 250 °C
  Năng lượng ion hoá điện tử : 70 eV
  Detector : 350 V

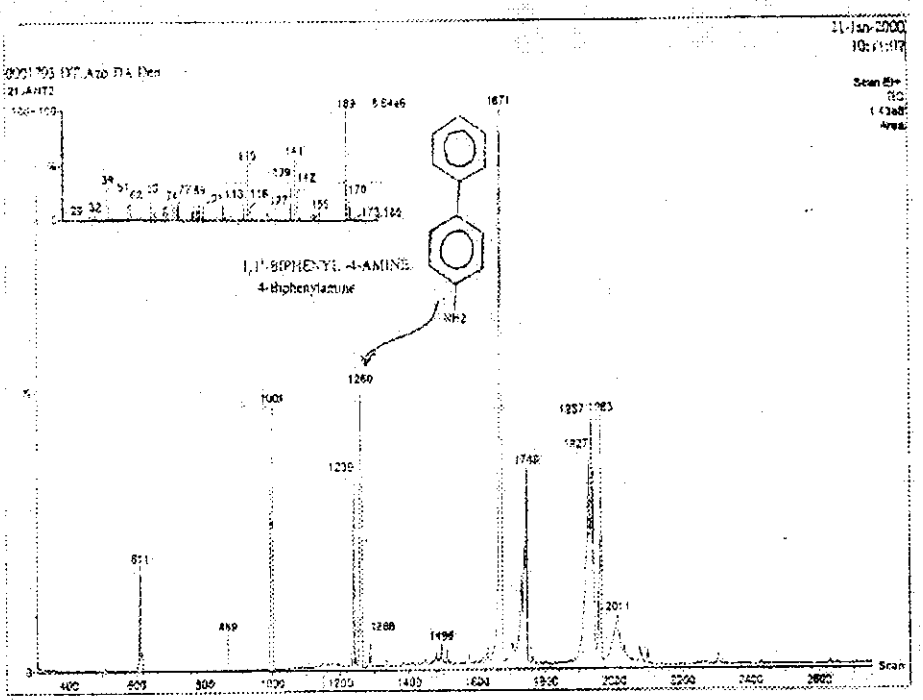
II.2 Một số kết quả phân tích :

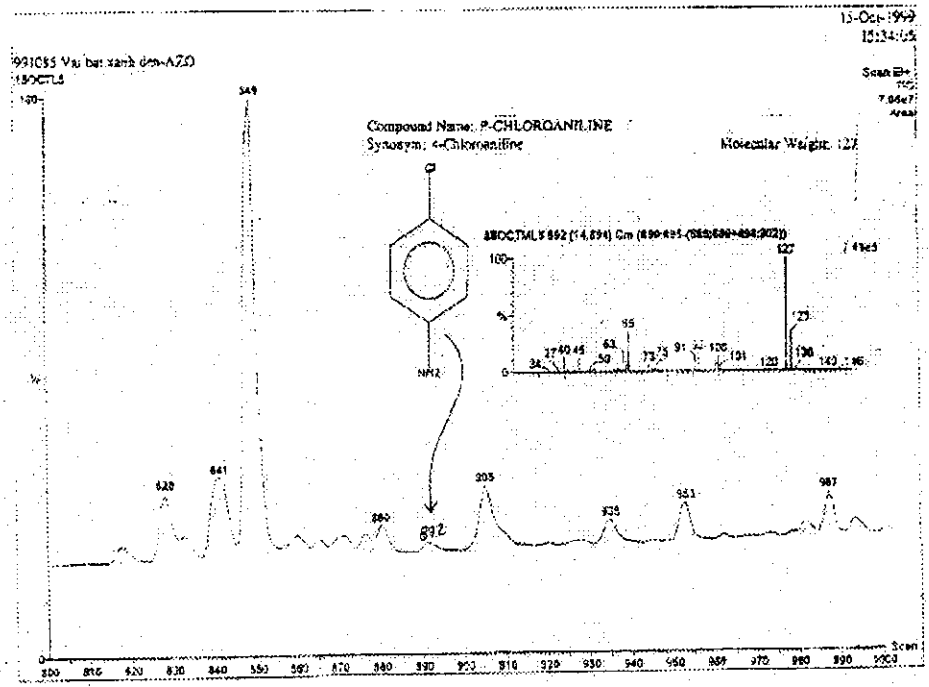
Tại Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm TP Hồ Chí Minh, áp dụng phương pháp nêu trên, chúng tôi đã phân tích 32 mẫu hàng vải may mặc, vải may bạt, da giày... chúng tôi đã phát hiện trong tổng số 32 mẫu này thì 9 mẫu có sự hiện diện của phẩm màu azo.

Các amin thơm được phát hiện là :

- Benzidin
- 3,3'-Dimetoxybenzidin
- 4-Aminobiphenyl
- 4-Cloroanilin
- 2-Metylanilin ...




1,1'-BIPHENYL-4-AMINE
4-Biphenylamine
NH2
1260
1001
1239
1748
1827
1857
1883
2011
611
469
1288
1496


Compound Name: P-CHLOROANILINE
Synonym: 4-Chloroaniline
Molecular Weight: 127
NH2
Cl
549
628
641
832
935
951
987

Danh sách các hợp chất azo và các amin thơm bị cấm sử dụng :

STT	TÊN
1	4-Aminoazobenzen
2	2-Aminoazotoluen
3	4-Aminobiphenyl
4	6-Amino-2-ethoxynaphtalen
5	4- Amino-3-fluorophenol
6	Benzidin
7	4-Chloroanilin
8	2,4-Diaminoanisol
9	4,4'-Diaminodiphenylmethan
10	3,3'-Dichlorobenzidin
11	4-Chloro-2-metylanilin
12	3,3'-Dimethylbenzidin

STT	TÊN
13	3,3'-Dimethoxybenzidin
14	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan
15	p-Cresidin
16	2-Methoxyanilin
17	4,4'-Methylen-bis-(2-chloroanilin)
18	2-Aminonaphthalen
19	4,4'-Oxydianilin
20	4,4'-Thiodianilin
21	o-Toluidin
22	2,4-Diaminotoluen
23	2,4,5-Trimethylanilin
24	2-Amino-4-nitrotoluen

III. KẾT LUẬN

Nói chung phương pháp phân tích sắc ký khí với đầu dò khối phổ có nhiều ưu điểm trong việc định tính các loại phẩm màu azo trong da và vải, sau khi mẫu đã được xử lý thích hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. AFNOR ICS : 59 . 080 . 01 , XPG 08 – 014 Juin 1997
2. N. LICHTENSTEIN , W. PFLAUMBAUM , K. QUELLMALZ , M. BERNARDS , M. HENNIG , Gefahrstoffe . Reinhaltung der Luft , **57** , 139 - 145 (1997) .

ĐẶC ĐIỂM PHỔ KHỐI CỦA MỘT SỐ THIOSEMICARBAZONE
REMARKABLE CHARACTERS OF MASS SPECTRA (MS) OF SEVERAL THIOSEMICARBAZONES

Chu Đình Kính[1], Dương Tuấn Quang[2], Bùi Thu Hoài[1], Nguyễn Thị Phương Chi[3], Đỗ Xuân Đồng[1]

(1) Viện Hoá Học - Trung tâm KHTN & CNQG,

(2) Viện Hoá học các hợp chất thiên nhiên - Trung tâm KHTN & CNQG

(3) Đại học Huế

SUMMARY

Six thiosemicarbazones have been examined by their mass spectra recorded under the same experimental conditions. Typical characteristics of these compounds were observed. The detailed analysis was performed through fragmention schemes, from which some structural information and specifications of the above mentioned compounds could be concluded.

MỞ ĐẦU

Thiosemicarbazone và phức kim loại của chúng là những hợp chất đang được quan tâm nhiều bởi chúng có hoạt tính sinh học khá mạnh, nhiều thiosemicarbazone và phức của chúng có khả năng kháng khuẩn, kháng nấm, kháng sốt rét [1-5], cũng như có khả năng ức chế sự phát triển các dòng tế bào bệnh bạch cầu [6,7]. Cùng với sự quan tâm chung đó, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp một số thiosemicarbazone và thử hoạt tính sinh học của chúng. Việc khảo sát cấu trúc của các hợp chất này đã được nghiên cứu bằng nhiều phương pháp phổ như: hồng ngoại, tử ngoại, Raman, X-Ray, NMR... . Tuy nhiên sử dụng phương pháp phổ khối lượng [8] để khảo sát cấu trúc của các thiosemicarbazone này vẫn chưa phổ biến. Trong bài báo này, bằng phương pháp phổ khối lượng, chúng tôi đưa ra một số mảnh vỡ chìa khoá, cũng như quá trình phá mảnh của các thiosemicarbazone đã tổng hợp được.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

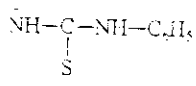
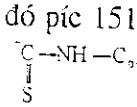
Sau khi đã xác định được cụm pic phân tử và trọng lượng phân tử của 6 chất: Salicylaldehyde thiosemicarbazone; Diacetylmonoxime thiosemicarbazone, Salicylaldehyde 4 - Phenylthiosemicarbazone; Diacetylmonoxime 4 - Phenylthiosemicarbazone; Furfural thiosemicarbazone và Furfural 4 - Phenylthiosemicarbazone, tiến hành khảo sát tỉ lệ cường độ của các pic $[M+1]^+$, $[M+2]^+$ so với pic M^+, kết quả như sau:

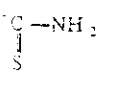
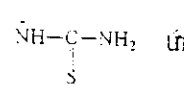
Chất	Ký hiệu	Tỉ lệ cường độ	
		$\frac{P_{M+1}}{P_M}$	$\frac{P_{M+2}}{P_M}$
Salicylaldehyde thiosemicarbazone	A	9,98	4,51
Salicylaldehyde 4 - Phenylthiosemicarbazone	A'	16,07	4,73
Diacetylmonoxime thiosemicarbazone	B	6,05	4,69
Diacetylmonoxime 4 - Phenylthiosemicarbazone	B'	13,14	4,47
Furfural thiosemicarbazone	C	7,03	4,62
Furfural 4 - Phenylthiosemicarbazone	C'	14,12	4,36

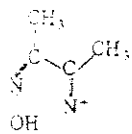
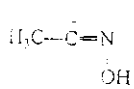
Từ giá trị $\frac{P_{M+2}}{P_M}$ tính toán ở trên cho phép khẳng định các mẫu nghiên cứu đều chứa 1 nguyên tử lưu huỳnh.

Sơ đồ quá trình phá mảnh của **A** và **A'**; **B** và **B'** được đưa ra nhờ việc phân tích các pic mảnh (Sơ đồ 1, 1' và 2).

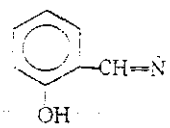
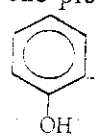
Cũng từ việc phân tích các pic mảnh, có thể đưa ra những nhận xét sau đây:

- Pic 151, 136, 93, 77 đều xuất hiện ở trên phổ của **A'** và **B'**, trong đó pic 151 tương ứng với mảnh  và pic 136 tương ứng với mảnh 

- Với cặp chất: **A** và **B** tồn tại các mảnh đặc trưng: Pic có số khối 60 amu là mảnh  và mảnh  ứng với pic có số khối là 75.

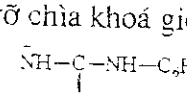
- Với cặp chất: **B** và **B'** ta quan sát được pic đặc trưng là 98 amu tương ứng với mảnh  và mảnh  ứng với pic có số khối là 58 amu.

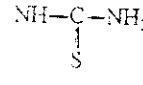
Pic 192 là pic cơ bản của **B'** trong khi đó pic cơ bản của **B** là 116 amu. Từ đây có thể thấy sự cắt ở nối đơn C - C là thuận lợi hơn đối với cả 2 chất này.

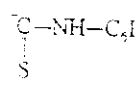
- Cặp chất: **A** và **A'** đều tồn tại các pic 120, 93, 77 trong đó pic 120 tương ứng với mảnh  và mảnh  ứng với pic có số khối là 93 amu.

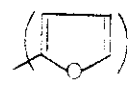
Tuy nhiên ở **A** thì pic 195 (pic phân tử) là pic cơ bản trong khi đó ở **A'** pic cơ bản lại là pic ứng với số khối 93, chứng tỏ trong các điều kiện ghi phổ sự phân mảnh của các chất là rất khác nhau, cường độ tương đối của các mảnh giống nhau đặc trưng cho cả 2 chất này là không giống nhau.

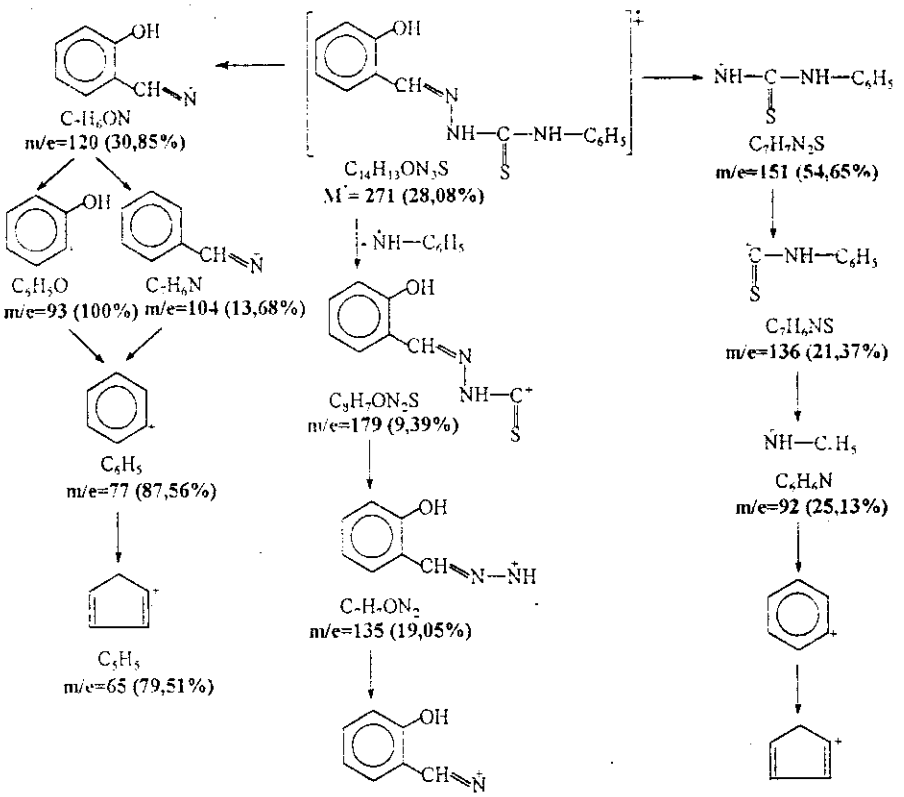
Phân tích tương tự như cặp chất **A** và **A'**; **B** và **B'**; cặp chất **C** và **C'** cũng xuất hiện những mảnh vỡ chìa khoá giống như hai cặp trên:

- Đối với chất **C'**: mảnh  có số khối là 151 amu.

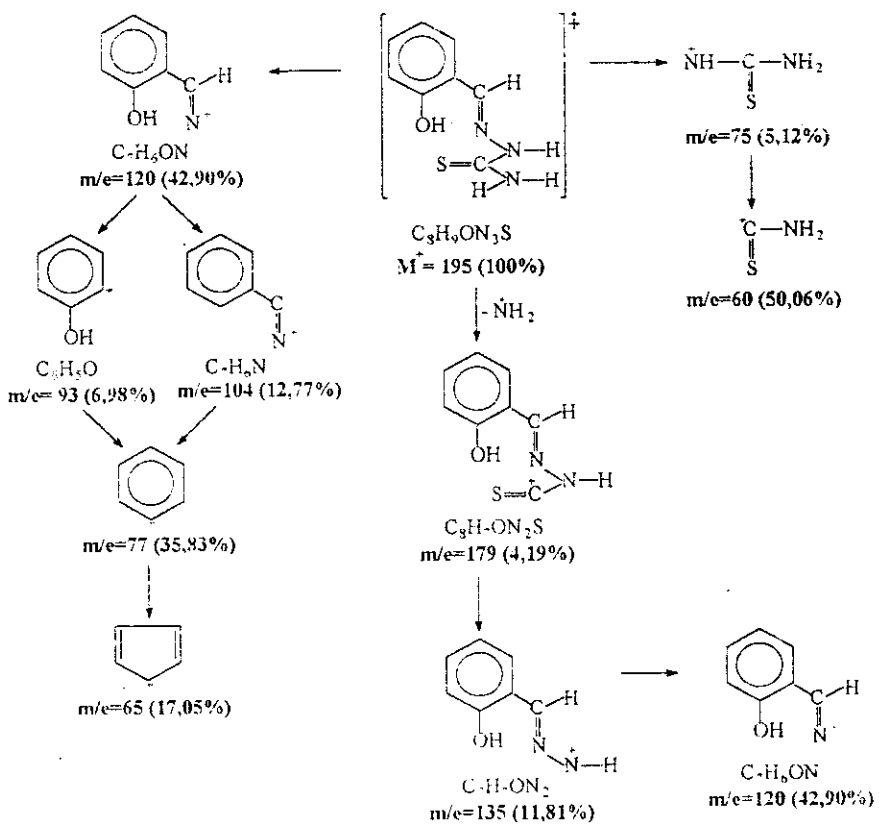
Với chất **C**: Pic có số khối là 75 amu tương ứng với mảnh 

- Pic 136 tương ứng với mảnh  của chất **C'**, còn pic 60 tương ứng với mảnh  của chất **C**.

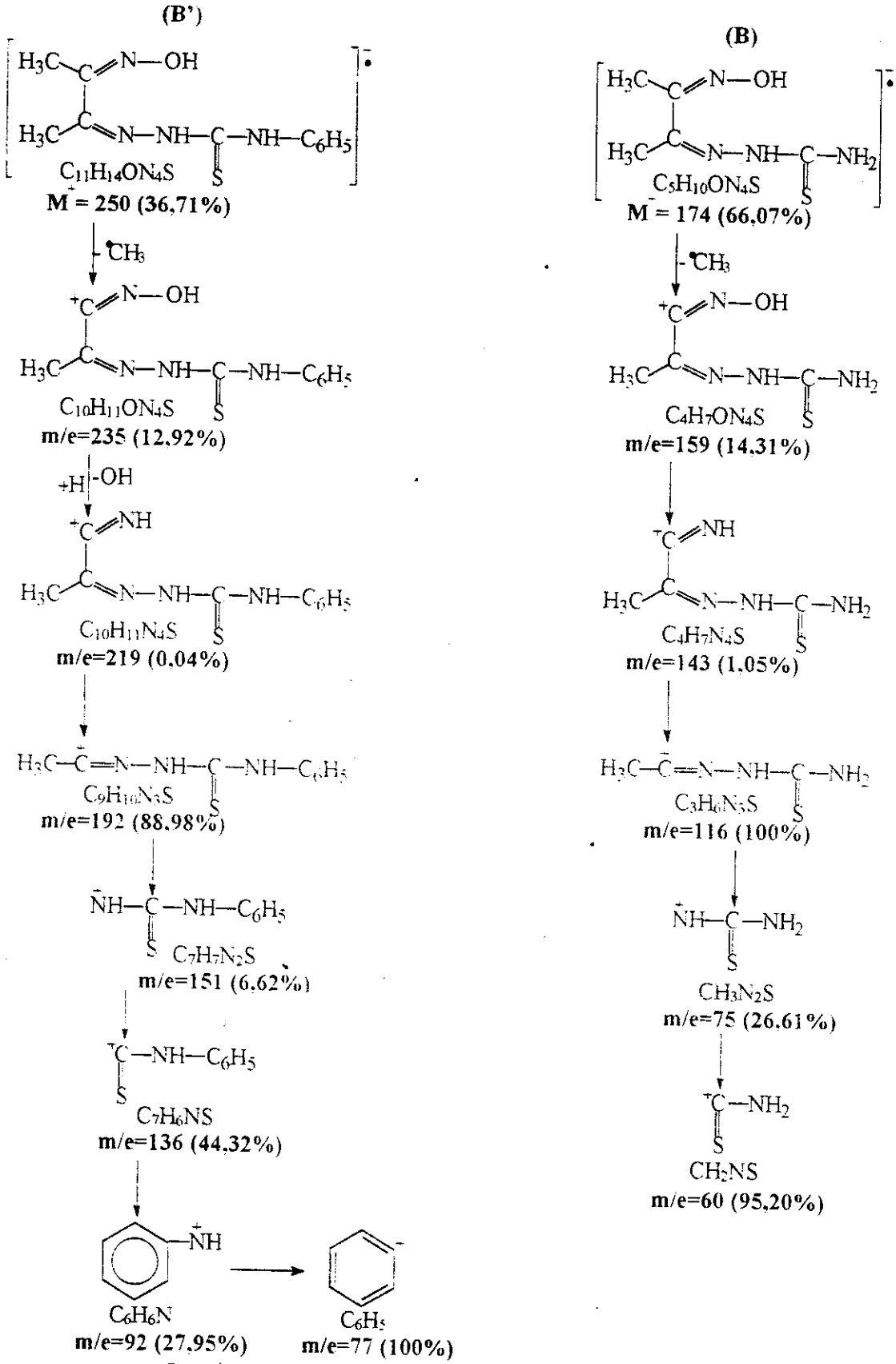
Cả **C** và **C'** đều chứa vòng furfural  , tuy nhiên vòng này rất không bền, nhất là khi ghi phổ bằng phương pháp va chạm electron (năng lượng bắn phá 70 eV), do vậy không xuất hiện các pic đặc trưng cho vòng này.



Sơ đồ 1: Quá trình phá mảnh của A



Sơ đồ 1': Quá trình phá mảnh của A



Sơ đồ 2: So sánh quá trình phá mảnh của B và B'

PHẦN THỰC NGHIỆM

- Các chất **A** ; **A'** ; **B** ; **B'**; **C** và **C'** được điều chế bằng cách cho thiosemicarbazide hoặc 4 - Phenylthiosemicarbazide tác dụng với Furfural, Diacetylmonoxime, Salicylaldehyde theo tỉ lệ mol 1:1 trong hỗn hợp C_2H_5OH/H_2O với tỉ lệ thích hợp và có mặt axit CH_3COOH. Sản phẩm tách ra được lọc, rửa lặp lại nhiều lần bằng nước, rượu etylic và cuối cùng bằng ete, sau đó chúng được kết tinh lại từ C_2H_5OH hoặc hỗn hợp C_2H_5OH/H_2O. Sản phẩm được làm khô bằng P_2O_5 trong bình hút ẩm chân không. Độ sạch được kiểm tra bằng sắc ký lớp mỏng, đo điểm nóng chảy (nhiệt độ nóng chảy của **A** = 150°C ; **A'** = 176°C ; **B** = 204°C ; **B'** = 191°C ; **C** = 230°C và **C'** = 177°C).
- Phổ thực nghiệm được ghi trên máy phổ khối 5989 B - HP của Viện Hoá học - Trung tâm KHTN & CNQG bằng phương pháp va chạm electron với năng lượng bắn phá 70 eV.

KẾT LUẬN

- Căn cứ vào cường độ tương đối của pic M^+ so với pic $[M+2]^+$ xác định được các thiosemicarbazone tổng hợp đều chứa 1 nguyên tử lưu huỳnh.
- Dựa vào cường độ tương đối của các pic mảnh chìa khoá có thể phân biệt được **A** và **A'** ; **B** và **B'** cũng như **C** và **C'**.
- Đưa ra sơ đồ quá trình phá mảnh của cặp chất **A** và **A'** ; **B** và **B'**.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **E. O. Offiong,** Sante Martelli, *Synthesis and biological activity of novel metal complexes of 2-acetylpyridine thiosemicarbazone*, IL FARMACO, Vol.50, N^0.9, 625-632 (1995).
2. **C. Jr. Shipman, S. H. Smith, J. C. Drach, D. L. Klayman,** Antiviral Reviews, 6, 197 (1986).
3. **E. O. Offing,** Sante Martelli, *Antifungal and antibacterial activity of 2-acetylpiridine - (4-phenylthiosemicarbazone) and its metal (II) complexes*, IL FARMACO, Vol.47, N^0.12, 1543-1554 (1992).
4. **Dimitra Kovala-Demertzi, John R. Miller,** *Palladium (II) and platinum (II) complexes of pyridine - 2-carbaldehyde thiosemicarbazone with potential biological activity*. Synthesis, structure and spectral properties. Extended network via hydrogen bond linkages of [Pa(PyTsc)Cl], Polyhedron, Vol.18, N^0.7, 1005-1013 (1999).
5. **Mahmoud A. S. Monshi,** *Transition metal complexes of 5-[4'(Nitrophenyl)azo] salicyaldehyde-3-thiosemicarbazone*, Journal of the indian chemical society, Vol.75, N^0.3, 158-159 (1998).
6. **D. Kovala - Demertzi, M. A. Demertzis, V. Varagi,** *Antineoplastic and cytogenetic effects of platinum (II) and palladium (II) complexes with pyridine-2-carboxyaldehyde-thiosemicarbazone*, Chemotherapy, 44, 421-426 (1998).
7. **Maria C. Rodriguez - Arguelles, Agustin Sanchez,** *Transition metal complexes of isatin - β - thiosemicarbazone. X-ray crystal structure of two nickel complexes*. Journal of Inorganic Biochemistry, 73, 7-15 (1999).
8. **Chu Đình Kính.** *Phương pháp phổ khối*. Viện Hoá học - Trung tâm KHTN & CNQG - 1995.

XÁC ĐỊNH ĐỘC TỐ SINH HỌC BIỂN OKADAIC ACID TRONG NGHÊU BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG VỚI ĐẦU DÒ KHỐI PHỔ

DETERMINATION OF OKADAIC ACID TOXIN IN SHELLFISH TISSUE BY MEANS OF LIQUID CHROMATOGRAPHY COMBINED WITH ION - SPRAY MASS SPECTROMETRY

Trần Thị Như Trang[*], *Nguyễn Thanh Khuyến*[*], *Chu Phạm Ngọc Sơn*[**]
[*] *Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Tp. Hồ Chí Minh*
[**] *Trung tâm Phân tích và Thí nghiệm Tp. Hồ Chí Minh*

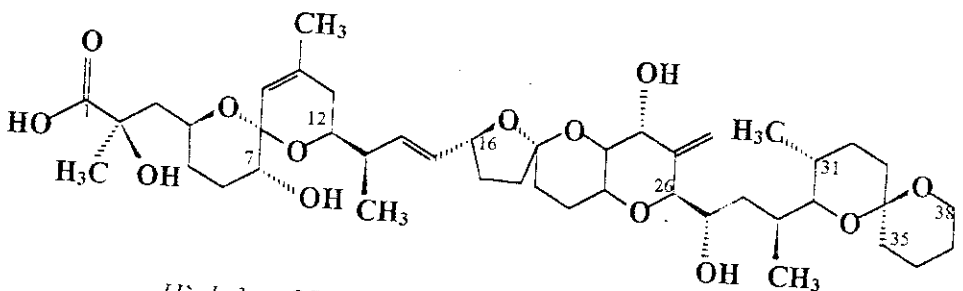
Abstract:

Okadaic acid (OA) is a main toxin responsible for Diarrhetic Shellfish Poisoning (DSP) that causes a severe gastrointestinal illness and tumour promotion. The existing method based on high-performance liquid chromatography combined with ion-spray mass spectrometry (LC/MS) achieved a higher degree of quatitative accuracy and precision than the internationally accepted however not specific mouse bioassay test for the determination OA toxin in shellfish tissue.

1. GIỚI THIỆU CHUNG

Okadaic acid (OA) là một độc tố chính trong nhóm độc tố sinh học biển gây bệnh tiêu chảy (Diarrhetic Shellfish Poisoning – DSP) và phát triển khối u (tumour promotion activities) có trong một số loài nhuyễn thể hai mảnh vỏ như nghêu, sò, hàu, điệp ...

OA (*9,10-Deepithio-9,10-dihydroacanthifolicin*) là một polyether có nhóm chức carboxyl – COOH trong phân tử nên nó được coi như là một acid hữu cơ yếu, có độ phân cực không cao. Giới hạn cho phép là 200 ng/g con nghêu sò[1].



Hình 1 : *OKADAIC ACID* $C_{44}H_{68}O_{13}$ $M = 804$

Ở các nước hiện nay, phương pháp chính để xác định nhóm độc tố này là thử nghiệm trên chuột bạch nhưng nó có độ chính xác và độ tin cậy không thật cao vì phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố khách quan như tình trạng chuột, kỹ thuật chích hoặc các acid béo tự do tồn tại trong mẫu ...

Sắc ký lỏng ghép với đầu dò khối phổ (LC/MS) hiện nay được coi là một phương pháp tương đối hữu hiệu nhất cho việc phân tích các độc tố sinh học biển trong đó có DSP. Hệ thống LCQ MS của FINNIGAN chúng tôi sử dụng với kiểu ion hóa tại áp suất khí quyển (Atmospheric Pressure Ionization – API) kết hợp bẫy ion (ion trap) cho phát hiện tốt OA tại m/z tương ứng và cho khả năng định lượng tốt.

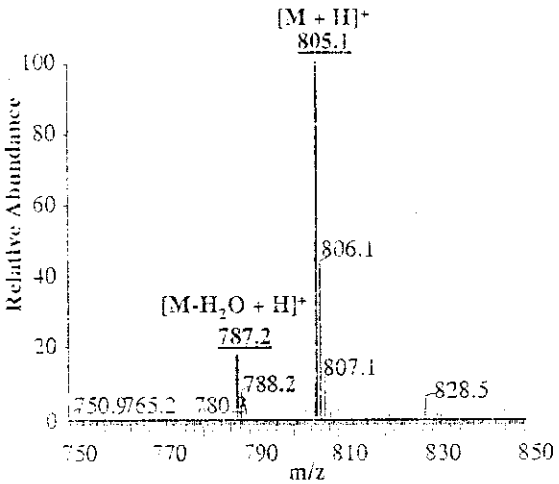
2. HÓA CHẤT VÀ DỤNG CỤ

Sử dụng các dung môi hữu cơ, hóa chất có độ tinh khiết sắc ký. **Chuẩn OA của NRC** (National Research Council of Canada) được gọi là **OACS-1** (Okadaic Acid Certified Calibration Solution) hoặc **chuẩn OA của Sigma.**

Dụng cụ thủy tinh, máy ly tâm, siêu âm, trộn xoắn. Hệ thống sắc ký lỏng hiệu năng cao với đầu dò khối phổ hiệu Finnigan (LCQ MS). Cột Supelcosil LC-18-DB (2,1mm - 25cm - 5µm).

3. NỘI DUNG

3.1. Nhận danh OA:



Hình 2: Khối phổ của OA với full scan MS
-Pha động: 90% CH_3CN/H_2O (+0,1%TFA + 0,1%CH_3COOH)
- Tốc độ dòng 0,40 mL/phút

Hợp chất khi đi vào đầu dò MS sẽ được ion hóa "nhẹ" tại áp suất khí quyển theo hai kiểu: ion hóa tia điện (electrospray ionization – ESI) và ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển (atmospheric pressure chemical ionization – APCI). Quá trình nghiên cứu cho thấy với nguồn ESI cho kết quả tốt hơn.

Chuẩn 1,0 ngOA/µL được chích trực tiếp vào đầu dò MS ; 5,0 ngOA/µL đi qua hệ LCQ MS với MS và MS/MS cho nhận danh OA tại mũi có m/z = 805,1 và 787,2 ứng với ion $[M + H]^+$ và $[M - H_2O + H]^+$.

Phân tích theo MS/MS thường cho kết quả định lượng chính xác hơn MS nhưng lại đòi hỏi nồng độ chất cần xác định cao hơn. Do vậy, chúng tôi chọn kiểu khối phổ là full scan MS cho phân tích OA.

3.2. Định lượng OA trên hệ LCQ MS

Trong cả con nghêu hoặc trong ruột nghêu (nơi tập trung hầu hết lượng độc tố) luôn hiện diện nhiều yếu tố gây nhiễu, nhiều hợp chất có tính chất gần giống với OA, gây ảnh hưởng đến khả năng nhận danh và định lượng chính xác OA. Do vậy, cần phải tối ưu một số thông số quan trọng của hệ sắc ký lỏng hiệu năng cao như nồng độ trifluoroacetic acid (%TFA), thành phần pha động (CH_3CN/H_2O) và tốc độ dòng để có được độ phân giải và độ chọn lọc cao nhất.

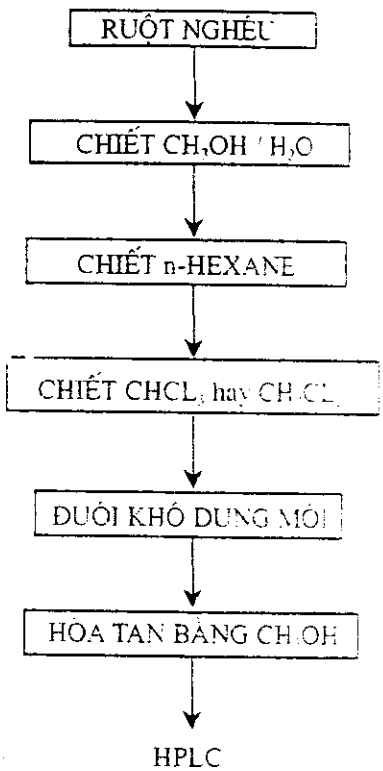
OA là một acid trung bình nên pH môi trường ảnh hưởng nhiều đến dạng tồn tại là phân tử hay ion mang điện tích. Khảo sát ở các nồng độ khác nhau của TFA nhận thấy tại ***0,05% TFA*** cho kết quả tốt nhất.

Khi khảo sát với hệ pha động CH_3OH/H_2O thu được nhiều nền lớn, mũi sắc ký không nhọn, bị chẻ ngọn, thời gian lưu dài hơn so với hệ pha động CH_3CN/H_2O. Với hệ CH_3CN/H_2O, chúng tôi nhận thấy rằng pha động ***CH_3CN/H_2O có tỉ lệ 60:40*** cho

kết quả tốt nhất. Tại đây đạt được số đĩa lý thuyết và độ phân giải cao nhất, mũi OA trên sắc ký đồ tách hẳn mũi của dung môi và phần tạp chất ra trước và sau nó.

Tốc độ pha động có ảnh hưởng lớn lên hình dạng của mũi sắc ký, điều này liên quan chặt chẽ đến khả năng định lượng chính xác. Khi thay đổi tốc độ pha động tại các giá trị 0,20; 0,30; 0,34; 0,40; 0,50 mL/phút, chúng tôi nhận thấy những tốc độ dòng khảo sát trên đều có thể áp dụng cho phân tích OA. Tuy nhiên, với tốc độ 0,20 mL/ph thì thời gian lưu kéo dài nên không lợi về mặt thời gian, còn với tốc độ 0,50 mL/ph thì mũi của OA khá gần phần gây nhiễu và đây là một tốc độ dòng tương đối lớn cho nguồn ESI nên đã gây ảnh hưởng đáng kể (diện tích mũi OA giảm đi). Do vậy, tốc độ dòng tối nhất nên sử dụng cho quá trình phân tích OA là trong khoảng ***từ 0,30 mL/ph đến 0,40 mL/ph***.

3.3. *Phương pháp chiết tách OA*



Hình 3: Sơ đồ chung của quy trình phân tích OA bằng HPLC

OA là một độc tố sinh học biển có cấu trúc phức tạp, hiện diện trong cơ thể sống của một số loài nhuyễn thể hai vỏ. Đây là loại nền rất phức tạp, có nhiều hợp chất với độ phân cực khác nhau đặc biệt là có các protein và peptide gây cản trở lớn cho quá trình chiết OA.

Tạo mẫu giả bằng cách cho chuẩn OA vào ruột nghêu không có OA. Nồng độ khảo sát là *125 ng/g* con nghêu.

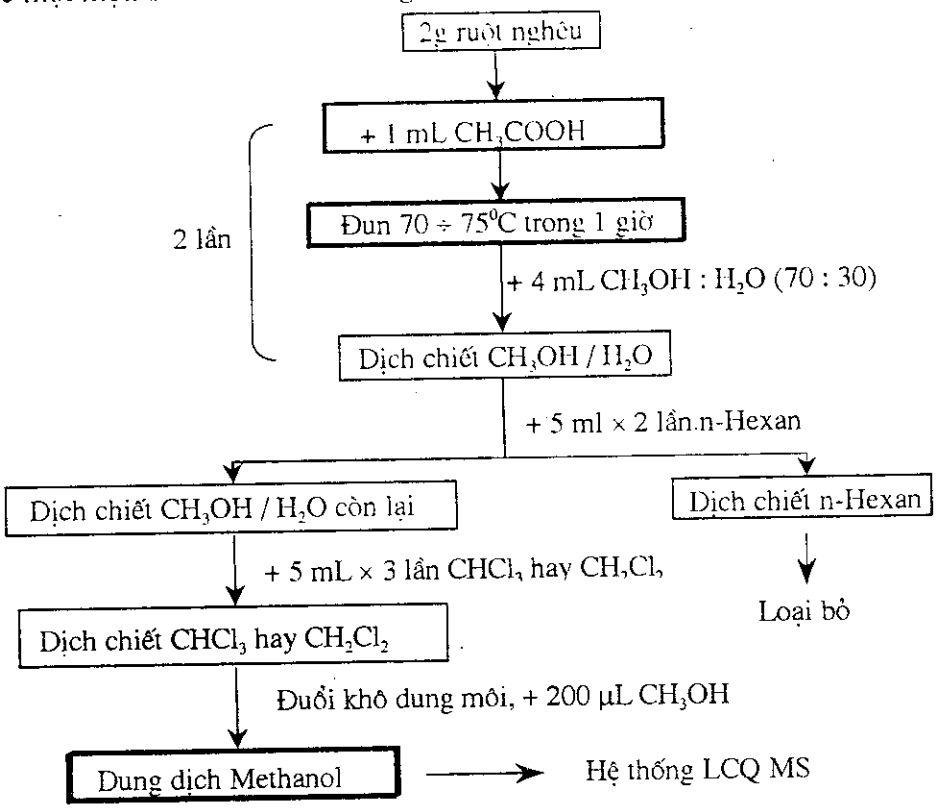
Với quy trình phân tích ở *hình 3*, hiệu suất thu hồi chỉ khoảng 60% nên không thể định lượng tốt được. Điều này có thể do sự tương tác khá chặt giữa OA và các protein, peptide (là những hợp chất cao phân tử thiên nhiên được cấu tạo từ các acid amin). Như vậy, cần phải có thêm tác nhân phân rã các liên kết trên. Qua quá trình nghiên cứu, chúng tôi đã đạt được kết quả khả quan với tác nhân acid hóa cùng với sự gia nhiệt và đề ra quy trình phân tích ở *hình 4*. Kết quả được trình bày trong bảng sau.

Bảng: So sánh một vài kết quả tiêu biểu

Acid hóa	Gia nhiệt	Hiệu suất thu hồi
Không	*Không*	*59%*
Có	*Không*	*78%*
Có	***Có***	***89%***

Khi phân tích trên mẫu nghêu sò đã được kiểm chứng nồng độ OA có trong mẫu (Certified Reference Material - CRM) - gọi là MUS-2 - của Hiệp hội Nghiên

cứu Quốc gia (National Research Council - NRC) của Canada, chúng tôi cũng thu được một ***hiệu suất thu hồi khoảng 87%***.



Hình 4: Quy trình phân tích OA trong nghêu bằng LCQ MS

4. KẾT LUẬN

Với kết quả nghiên cứu ở trên, chúng tôi đã đưa ra các điều kiện tối ưu cho việc định lượng OA bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao đầu dò khối phổ.

Chúng tôi đã thiết lập được một quy trình phân tích ổn định để định lượng OA trong nghêu. Quy trình này có khả năng áp dụng tốt trong thực tế kiểm nghiệm OA.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Michael A. Quilliam,* ***Journal of AOAC International****, 78, No. 2, 555 - 570, 1995.*
2. *Anthony J. Windust, Michael A. Quilliam, Jeffrey L. C. Wright & Jack L. McLachlan,* ***Toxicom****, 35, No. 11, 1591 - 1603, 1997.*
3. *R. Draisci, L. Giannetti, L. Lucentini, C. Marchiafava, K. J. James, A. G. Bishop, B. M. Healy & S. S. Kelly,* ***Journal of Chromatography A****, 798, 137 - 145, Elsevier, 1998.*
4. *R. Draisci, L. Palleschi, L. Giannetti, L. Lucentini, K. J. James, A. G. Bishop, M. Satake & T. Yasumoto,* ***Journal of Chromatography*** *A, 847, 213 - 221, Elsevier, 1999.*
5. *Trần Thị NhưTrang,* ***Luận án Thạc sĩ****, Đại học Khoa học Tự nhiên Tp. HCM, 1999.*

XÁC ĐỊNH N-METHYL CARBAMAT TRONG MỘT SỐ RAU QUẢ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG CAO ÁP-ĐẦU DÒ HUỲNH QUANG CÓ SỬ DỤNG KỸ THUẬT TẠO DẪN XUẤT SAU CỘT

QUANTITATIVE ANALYSIS OF N-METHYL CARBAMATES IN VEGETABLES BY LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH POST COLUMN TECHNIQUE AND FLUORESCENCE DETECTION

Trần Thị Kiều Anh[a], *Phạm Thị ánh*[b], *Phạm Hoàn Vũ*[b], *Nguyễn Thanh Khuyến*[a]

a: Đại học Khoa học Tự nhiên, 227 Nguyễn Văn Cừ Q5 TP Hồ Chí Minh

b: Trung Tâm Phân Tích Thí Nghiệm, 2 NguyễnVăn Thủ Q1, TP Hồ Chí Minh

Summary:

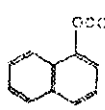
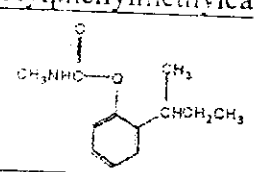
N-methyl carbamates were quantitatively analysed in food by liquid chromatography with postcolumn derivatization and fluorescence detection. Five different types of vegetables were spiked with 2 carbamates (carbaryl, fenobucarb) at 2 ppm and 0.5 ppm, extracted, concentrated and cleaned – up on SPE C18 column (Solid Phase Extraction C18). Recoveries from samples of vegetables spiked with carbamates at 2 ppm and 0.5 ppm were respectively above 90% and 88%.

Tóm tắt:

N-methyl carbamat trong một số rau quả được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp-đầu dò huỳnh quang có sử dụng kỹ thuật tạo dẫn xuất sau cột. Năm loại mẫu khác nhau được thêm hai chuẩn carbamát (carbaryl, fenobucarb) ở hai mức 2 ppm và 0.5 ppm, được tách chiết, làm giàu và làm sạch trên cột SPE C18 (Solid Phase Extraction). Hiệu suất thu hồi trên nền rau là 90 % ứng với nồng độ carbamat thêm vào là 2 ppm và trên 88 % ứng với nồng độ carbamat thêm vào là 0.5 ppm.

A- MỞ ĐẦU

Một vài năm gần đây, xảy ra nhiều vụ ngộ độc thức ăn do dư lượng thuốc trừ sâu (TTS) trong rau quả cao. Trước đây, người nông dân sử dụng TTS nhóm lân hữu cơ là chủ yếu [1]. Hiện nay, với việc cấm hai loại Monocrotophos và Methamidophos thì tỉ lệ sử dụng TTS nhóm lân hữu cơ giảm nhưng nông dân lại chuyển sang sử dụng TTS thuộc nhóm carbamat. Tỷ lệ sử dụng TTS thuộc hai nhóm lân và carbamat ước lượng vẫn còn khoảng trên dưới 50 % [2], trong đó carbamat gồm phần lớn các tên có hoạt chất như sau: Methomyl (Lannate), **Fenobucarb** (Bassa, Vibasa), **Carbaryl** (Sevin, Sebaryl).

Carbaryl (1-Naphtylmethylcarbamat)	Fenobucarb (2-sec butylphenylmethylcarbamat)
	
Tan trong aceton, cyclohexanone. Độ tan trong nước: 120 mg/l (30°C). Bền trong axít, không bền trong kiềm. LD_{50} đối với chuột: 250 mg/kg.	Tan trong aceton, benzen, cloroform. Độ tan trong nước: 420 mg/l (20°C). Bền trong axít, không bền trong kiềm. LD_{50} đối với chuột: 640 mg/kg.

Mức dư lượng tối đa cho phép (MRL) Carbaryl trong một số rau quả [3]:

Bắp cải	Dưa leo	Rau lá
5ppm	3ppm	10 ppm

Phương pháp sắc ký lỏng cao áp-đầu dò huỳnh quang có sử dụng kỹ thuật tạo dẫn xuất sau cột đã được áp dụng để định lượng carbamat trong nước [4] cùng với kỹ thuật tách chiết pha lỏng. Trong rau quả, carbamat được tách chiết bằng nhiều dung môi khác nhau.W. Harvey Newsome và cộng sự [6] dùng metanol tách chiết và làm sạch trên cột charcoal-Celite. Gần đây, với sự phát triển của kỹ thuật tách chiết pha rắn (SPE), carbamat được tách chiết bằng acetonitril, làm giàu trên cột ENVI-Carb[5]..... Hầu hết các qui trình định lượng carbamat trong rau quả khá phức tạp vì hàm lượng hoạt chất phân tích thấp. Chúng tôi tiến hành nghiên cứu định lượng dư lượng carbamat trong rau quả với qui trình tách chiết đơn giản hơn.

B- THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ

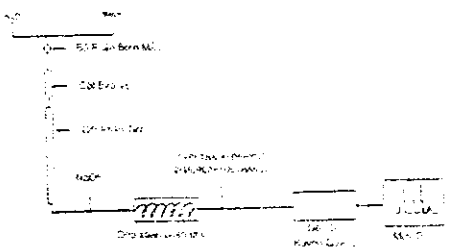
I- Thực nghiệm

Chuẩn Carbaryl (Dr. Ehrenstorfer GmbH) 99.1%
Chuẩn Fenobucarb (Dr. Ehrenstorfer GmbH) 98 %

Nâm nền mẫu rau mua tại công ty rau sạch, xắt nhỏ, trộn đều và được thêm hỗn hợp chuẩn carbaryl và fenobucarb sao cho hàm lượng trong mẫu là 2 ppm và 0.5 ppm. Mẫu được để qua đêm trong tủ lạnh. Mỗi nền mẫu thực hiện song song mẫu trắng để kiểm tra hàm lượng TTS carbaryl và fenobucarb nếu có trong mẫu.

Mẫu được tách chiết bằng dung môi Metanol ($MeOH_2$. Dung dịch chứa mẫu được làm giàu, làm sạch trên cột SPE C18, rửa giải bằng hỗn hợp hexan:diclorometan (3:7), định mức bằng MeOH HPLC sau khi đuổi cạn dung dịch.

Sơ đồ hệ thống



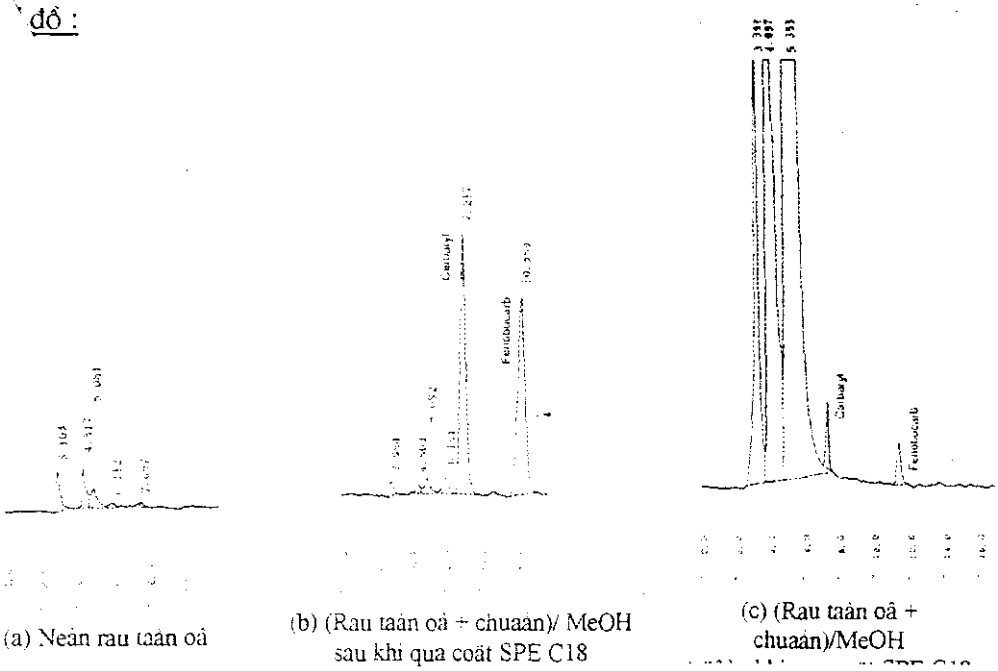
Thiết bị

- Bơm cao áp LC -10 Ai Shimadzu.
- Đầu dò huỳnh quang RF-10 Axi Shimadzu.
- Hệ thống thiết bị Timberline (RDR-2P Post Column reaction system)
- Máy ghi C- R7A plus Shimadzu.
- Cột ALLTECH CARBAMATE 5µm x 250mm x 4.6mm.
- Cột bảo vệ 5µm x 2.1mm x 5cm

Mẫu chứa hoạt chất sau khi ra khỏi cột phân tích, đi vào hệ thống Post column [5]. Đầu tiên hoạt chất sẽ gặp dung dịch NaOH 0.05 N, phản ứng thủy giải diễn ra trong ống xoắn phản ứng 2 mét ở 95°C, methyl amin tạo ra sẽ tiếp tục phản ứng với dung dịch OPA (o- phthalaldehyde và 2- mercaptoethanol) pha trong dung dịch đệm borat để tạo dẫn xuất phát huỳnh quang hydroxyethylthio-2-methylisoindole.

Điều kiện chạy : Cột ALLTECH CARBAMATE 5µm x 250mm x 4.6mm + cột bảo vệ ; vận tốc pha động MeOH/H_2O (70:30) 0.7ml/phút ; vận tốc dung dịch phản ứng 0.3ml/phút ; nhiệt độ ống xoắn phản ứng 95°C ; bước sóng kích thích 340nm ; bước sóng phát xạ 418nm ; thể tích bơm mẫu 20µl.

đồ :



(a) Nền rau tươi cô

(b) (Rau tươi cô + chuẩn)/ MeOH sau khi qua cột SPE C18

(c) (Rau tươi cô + chuẩn)/MeOH

II- Kết quả

1- Giới hạn phát hiện của máy :

Carbaryl	Fenobucarb
0.3 ng	0.8 ng

2- Hiệu suất thu hồi:

Nền mẫu rau	Hiệu suất thu hồi (2ppm)				Hiệu suất thu hồi (0.5ppm)			
	Carbaryl		Fenobucarb		Carbaryl		Fenobucarb	
	HSTT	%RSD (n=3)	HSTT	%RSD (n=3)	HSTT	%RSD (n=3)	HSTT	%RSD (n=3)
Rau cải xanh	94	1	91	2	89	2	88	2
Rau tần ô	90	2	92	2	88	2	90	3
Bông cải trắng	89	2	90	3	88	1	89	2
Đậu Cove	91	2	90	3	90	3	89	4
Bắp cải trắng	90	1	92	2	89	1	90	3

3- Giới hạn định lượng LOQ :

LOQ được tính với 50 g rau, tách chiết, làm giàu ... thành 1 ml.

		Cải xanh	Tần ô	Bông cải	Đậu Cove	Bắp cải
LOQ, (mg/kg)	Carbaryl	0.002	0.004	0.005	0.006	0.006
	Fenobucarb	0.003	0.004	0.004	0.003	0.004

C- KẾT LUẬN

Phương pháp định lượng bằng sắc ký lỏng cao áp và đầu dò huỳnh quang xử dụng kỹ thuật clean-up trên cột SPE C18 và kỹ thuật tạo dẫn suất sau cột có độ nhạy cao, độ chọn lọc cao. Qui trình tách chiết và làm sạch đơn giản, hiệu suất thu hồi theo phương pháp ở cả hai mức 2 và 0.5ppm đều khá cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] "*Báo cáo tình hình ô nhiễm thuốc trừ sâu tại thành phố Hồ Chí Minh và phương hướng giải quyết*", Sở Công nghiệp Thực phẩm TP Hồ Chí Minh, Chi cục Bảo vệ Thực vật, 1995.

[2] Trần Văn An, Nguyễn Thiện và cộng tác viên,"*Nghiên cứu xác định phương pháp nhanh dư lượng thuốc trừ sâu trong rau quả nhằm ứng dụng trong việc quản lý dư lượng thuốc trừ sâu trong rau quả, hỗ trợ cho việc sản xuất rau an toàn và xuất nhập khẩu rau quả*", Viện Công nghệ Sau thu hoạch, Sở Khoa học và Công nghệ Môi trường, 3/2000.

[3] "*Danh mục tiêu chuẩn vệ sinh đối với lương thực thực phẩm*", Bộ Y tế, 1998.

[4] USEPA, "*Method 531. Measurement of N-Methylcarbamyloximes and N-Methylcarbamates in Drinking Water by Direct Aqueous Injection HPLC with Postcolumn Derivatization*", EPA 600/4-85-054, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH 45268.

[5] SUPELCO, "*Solid Phase Extraction of Pesticides from Fruits and Vegetables for Analysis by GC or HPLC*", Application Note 101, 1996.

[6] W. H. Newsome, B. P.Y.Lau, D. Ducharme and D. Lewis,"*Comparison of Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionization/Mass Spectrometry and Liquid Chromatography-Postcolumn Fluorometry for Determination of Carbamates in Food*", J. AOAC Int., **78** (5), 1312-1316 (1995).

XÁC ĐỊNH N-METHYL CARBAMAT TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG CAO ÁP-ĐẦU DÒ KHỐI PHỔ

QUANTITATIVE ANALYSIS OF N-METHYL CARBAMATES IN WATER BY LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH MASS DETECTION

Trần Thị Kiều Anh [a], Phạm Hoàn Vũ [b], Phạm Thị ánh [b], Nguyễn Thanh Khuyến [a]
a: Đại học Khoa học Tự nhiên, 227 Nguyễn Văn Cừ Q5 TP Hồ Chí Minh
b: Trung Tâm Phân Tích Thí Nghiệm, 2 NguyễnVăn Thủ Q1, TP Hồ Chí Minh

Summary:

N-methyl carbamates in water were quantitatively analysed by liquid chromatography with mass detection (LC/MS/MS). Water sample were spiked with 3 carbamates (carbofuran, carbaryl, fenobucarb) at 50 ppb and 5 ppb, the pesticides were concentrated on SPE C18 column (Solid Phase Extraction C18). Recoveries were above 90%.

Tóm tắt:

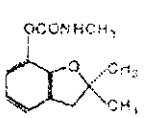
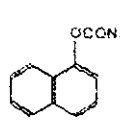
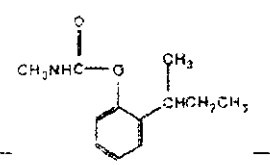
N-methyl carbamat trong nước được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp-đầu dò khối phổ (HPLC-MS). Nước được thêm 3 chuẩn carbamát (carbofuran, carbaryl, fenobucarb) ở hai mức 50 ppb và 5 ppb, carbamat được làm giàu trên cột SPE C18 (Solid Phase Extraction). Hiệu suất thu hồi trên 90% ứng với nồng độ carbamat thêm vào 50 ppb và 5 ppb.

A- MỞ ĐẦU

Hàng năm, nước ta luôn luôn phải đối phó với dịch rầy nâu. Theo Chi cục Bảo vệ Thực vật và Công ty thuốc sát trùng miền Nam, carbofuran (Furadan) và fenobucarb (Vibasa) là những thuốc trừ sâu (TTS) thuộc họ carbamat, chuyên trị rầy nâu trên lúa và được sử dụng nhiều trên đồng ruộng Việt nam. Fenobucarb và carbaryl (Sevin) được sử dụng trừ sâu trên rau.

Như vậy, nước ở sông rạch gần nơi phun thuốc có khả năng nhiễm TTS.

Phương pháp sắc ký lỏng cao áp-đầu dò huỳnh quang có sử dụng kỹ thuật tạo dẫn xuất sau cột đã được áp dụng để định lượng carbamat trong nước [1,2,3] cùng với kỹ thuật tách chiết pha lỏng. Cùng với việc phát triển của sắc ký hiện đại, kỹ thuật sắc ký ghép khối phổ có khả năng định danh tốt, độ chọn lọc cao có thể phân tích carbamat hàm lượng thấp như kết quả nghiên cứu của Seiji Kawasaki, Fumio Nagumo,...[4]; Stephan Pleasance, Joseph F. Anacleto,... [5]. Chúng tôi nghiên cứu định lượng dư lượng carbamat trong nước với phương pháp SPE-LC/MS/MS. Kỹ thuật SPE giúp làm giàu hoạt chất đơn giản, không tốn nhiều dung môi tách chiết.

Carbofuran (2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl)	Carbaryl (1-Naphtylmethylcarbamat)	Fenobucarb (2-sec butylphenylmethylcarbamat)
		

Tan trong diclorometan, isopropanol. Độ tan trong nước: 315 mg/l (25°C). Bền trong axít, không bền trong kiềm. LD_{50} đối với chuột: 8.6 mg/kg.	Tan trong aceton, cyclohexanone. Độ tan trong nước: 120 mg/l (30°C). Bền trong axít, không bền trong kiềm. LD_{50} đối với chuột: 250 mg/kg.	Tan trong aceton, benzen, cloroform. Độ tan trong nước: 420 mg/l (20°C). Bền trong axít, không bền trong kiềm. LD_{50} đối với chuột: 640 mg/kg.

Tổng dư lượng thuốc bảo vệ thực vật nước bề mặt là 0.15 ppm [6], trong nước uống không được có.

B- THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ

I- Thực nghiệm

Chuẩn Carbofuran (Dr. Ehrenstorfer GmbH) 99.1%

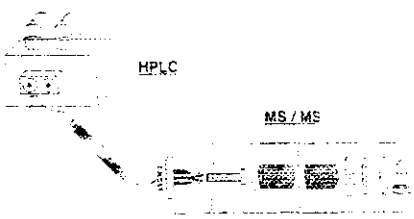
Chuẩn Carbaryl (Dr. Ehrenstorfer GmbH) 99.1%

Chuẩn Fenobucarb (Dr. Ehrenstorfer GmbH) 98 %

Mẫu nước sông Đồng nai đã kiểm tra không có TTS carbofuran, carbaryl, fenobucarb được axít hóa đến pH 2-3, được thêm hỗn hợp chuẩn carbofuran, carbaryl, fenobucarb sao cho hàm lượng trong mẫu khoảng 50 và 5 ppb. Mẫu được để qua đêm trong tủ lạnh. Thực hiện song song mẫu trắng để kiểm tra hàm lượng TTS carbofuran, carbaryl và fenobucarb nếu có trong mẫu.

Mẫu được làm giàu trên cột SPE C18, rửa giải bằng hỗn hợp hexan:diclorometan (3:7), định mức bằng MeOH HPLC sau khi đuổi cạn dung dịch.

Sơ đồ hệ thống

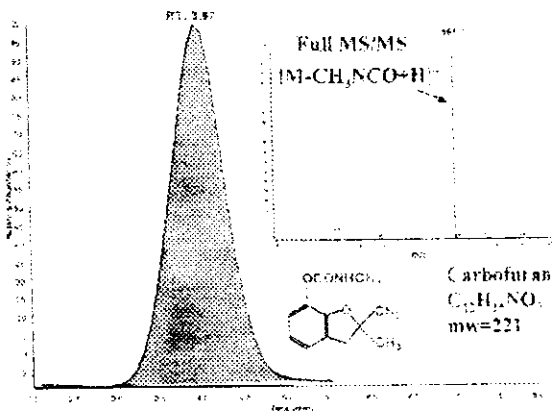


Thiết bị

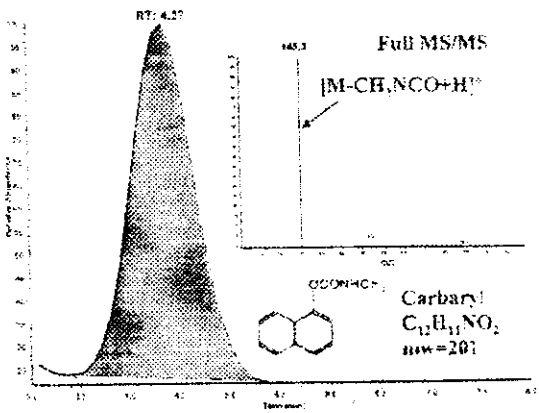
- Hệ thống sắc ký lỏng ghép khối phổ LC/MS^n (LCQ-Finnigan)
- Cột ALLTIMA C18 5µm x 150mm x 2.1mm
- Cột bảo vệ 5µm x 2.1mm x 5cm

Điều kiện chạy : Cột ALLTIMA 5µm x 150mm x 2.1mm + cột bảo vệ ; tỉ lệ pha động Acetonitril (1% CH_3COOH) : H_2O (1% CH_3COOH) (50:50), vận tốc pha động 0.3ml/phút ; thể tích bơm mẫu 20µl. Chế độ chạy: Full MS/MS APCI (+)

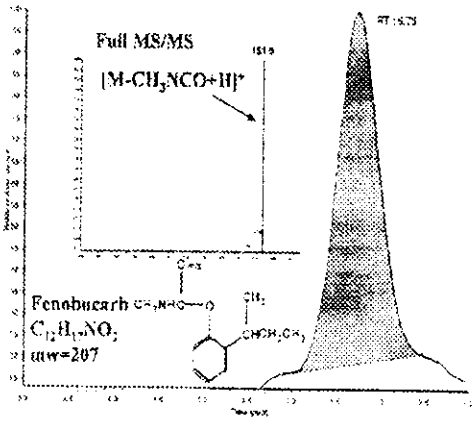
Khối phổ :



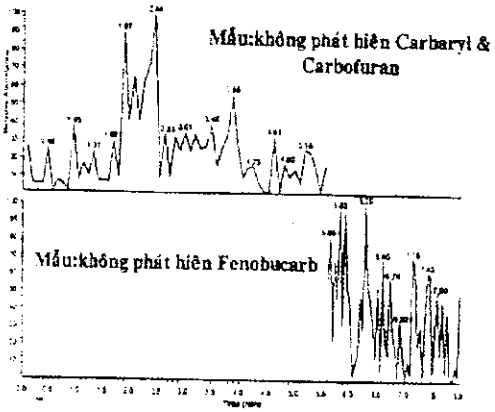
Khoái phoå MS MS Carbofuran trong nöôùc soâng Noâng Nai + chuaån



Khoái phoå MS MS Carbaryl trong nöôùc soâng Noâng Nai + chuaån



Khoái phoå MS MS Fenobucarb trong nöôùc soâng Soâng Nai – chuaån



Khoái phoå MS/MS nöôùc soâng Soâng Nai

II- Kết quả

1- Giới hạn phát hiện của máy :

Carbofuran	Carbaryl	Fenobucarb
2ng	19 ng	11 ng

2- Hiệu suất thu hồi :

Hiệu suất thu hồi (50 ppb)						Hiệu suất thu hồi (5 ppb)					
Carbofuran		Carbaryl		Fenobucarb		Carbofuran		Carbaryl		Fenobucarb	
HSTH	%RSD (n=3)	HSTH	%RSD (n=3)	HSTH	%RSD (n=3)	HSTH	%RSD (n=3)	HSTH	%RSD (n=3)	HSTH	%RSD (n=3)
96	2	94	1	90	2	95	2	93	2	90	3

3- Giới hạn định lượng LOQ :

LOQ được tính với 1 lít nước làm giàu thành 1ml dung dịch.

LOQ (ppb)	Carbofuran	Carbaryl	Fenobucarb
	0.2	1.4	0.8

C- KẾT LUẬN

Phương pháp có độ chọn lọc cao và độ nhạy khá cao.

Qui trình phân tích đơn giản, hiệu suất thu hồi đạt được khá cao trên 90% ở nồng độ 50 và 5ppb carbamat trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] USEPA, "*Method 531. Measurement of N-Methylcarbamyloximes and N-Methylcarbamates in Drinking Water by Direct Aqueous Injection HPLC with Postcolumn Derivatization*", EPA 600/4-85-054, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH 45268.

[2] A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, " *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 6610 Carbamate Pesticides*", p. 6-109, 19th Ed., American Public Health Association, Washington DC USA.

[3] W. H. Newsome, B. P-Y.Lau, D. Ducharme and D. Lewis,"*Comparison of Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionization/Mass Spectrometry and Liquid Chromatography-Postcolumn Fluorometry for Determination of Carbamates in Food*", J. AOAC Int., **78(5)**, 1312-1316 (1995).

[4] S. Kawasaki, F. Nagumo, H. Ueda,Y. Tajima, M. Sano and J. Tadano, " *Simple, rapid and Simultaneous measurement of eight different types of carbamate pesticides in serum using liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry*", J. Chromatogr., **620**, 61-71 (1993).

[5] S. Pleasance, J. F. Anacleto, M. R. Bailey and D. H. North, " *An Evaluation of Atmospheric Pressure Ionization Techniques for the Analysis of N-methyl Carbamate Pesticides by Liquid Chromatography MassSpectrometry*", J. Am. Soc. Mass Spectrom.,**3**, 378-397 (1992).

[6] " *TCVN- 5943 Chất lượng nước bề mặt*"

PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG FORMALDEHYD TRONG MẪU THỰC PHẨM BẰNG PHƯƠNG PHÁP HEADSPACE - GC / FID
QUANTITATIVE ANALYSIS OF FORMALDEHYDE IN FOOD BY HEADSPACE - GC / FID

Ngô Trọng Hiền, Phạm Hoàn Vũ, Phạm Thị Ánh, Chu Phạm Ngọc Sơn
Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm TP. Hồ Chí Minh
Số 2 Nguyễn Văn Thủ, Q.1, TP.Hồ Chí Minh

Summary

Automated Headspace - GC/FID has been used for quantitative determination of Formaldehyde in Food such as "Phở" and similar foodstuffs with LOD about 0.7ppm and confirmed unequivocally by LC/MS².

Tóm tắt

Phương pháp Headspace - GC/FID tự động được sử dụng để phân tích định lượng Formaldehyd trong mẫu thực phẩm như bánh Phở, Hủ tíu, bánh Canh... với cực tiểu phát hiện (LOD) ở khoảng 0.7ppm. Cộng với LC/MS² chúng tôi xác nhận Formaldehyd trong mẫu không thể nhầm lẫn với chất khác.

A. MỞ ĐẦU

Vào đầu năm 2000, Formol mặc dù không nằm trong danh sách phụ gia thực phẩm cho phép song đã được sử dụng trong bánh Phở, Hủ tíu, bánh Canh để lưu giữ được lâu không bị ôi. Để kiểm soát được chất lượng sản phẩm và bảo vệ sức khỏe cho mọi người đối với mẫu thực phẩm trên thị trường, chúng tôi đã nghiên cứu áp dụng phương pháp Headspace - GC/FID để xác định Formol trong nhiều mẫu khác nhau như : bánh Phở, Hủ tíu, bánh Canh... Phương pháp Headspace đã được áp dụng để định lượng Formol trong không khí [1], cũng như một số tạp chất trong Rượu bia [2]. Thông thường để định lượng formol người ta dùng phương pháp chưng cất và so màu [3] song phương pháp này kém hiệu quả và không đặc trưng cho Formaldehyd. Ngoài ra chúng tôi dùng kỹ thuật LC/MS² để xác nhận sự hiện diện của Formaldehyd trong mẫu.

B. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

1. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

1.1. NGUYÊN TẮC

Formaldehyd tự do được tách chiết ra trong mẫu với nước cất, sau đó dịch trích được định lượng bằng hệ thống máy Sắc ký khí cột mao quản ghép Headspace với đầu dò ion hóa ngọn lửa (HS-GC/FID). Với kỹ thuật LC/MS², chúng tôi xác nhận Formaldehyd hiện diện trong mẫu qua phản ứng Nash's: Formaldehyd trong mẫu được phản ứng với NH_3 và 2.4-pentanedion hình thành 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidin ở pH = 6.3 [4]. Chúng tôi sử dụng kỹ thuật LC/MS² để nhận danh chắc chắn hơn sản phẩm nêu trên.

1.2. TIẾN TRÌNH THỰC HIỆN

a. Điều kiện chạy máy sắc ký khí:

* GC: máy GC đầu dò FID - Perkin Elmer Autosystem
Cột : DB.WAX -30mx0.25, J&W
t°lò: 40°C/5' -25°C/phút - 150°C/1'
t° inj : 250°C; t° FID : 350°C
He : 12 psi; Split : 1/5

* Headspace: máy Headspace Sampler HS 40XL - Perkin Elmer
Oven temp: 60°C
Therm time: 5'
Press time: 3'
Inj time: 0.1'

b. Chuẩn bị dung dịch chuẩn

Dùng Acetaldehyd (99%, Prolabo) làm nội chuẩn, pha nội chuẩn trong mẫu và chuẩn ở cùng nồng độ. Từ chuẩn Formaldehyd (36%w/w, Prolabo) pha các dung dịch chuẩn (nồng độ 1, 5, 10, 50ppm). Cho các thể tích giống nhau dung dịch chuẩn + nội chuẩn vào các lọ headspace + Na_2SO_4 khan, cho chạy Headspace-GC tự động điều kiện trên.

Dựng đường chuẩn **y = f(x)** với y:tỉ lệ diện tích; x:nồng độ các chuẩn Formol

c. Chuẩn bị mẫu

Cân mẫu cho vào lọ headspace, thêm nước cất, trích mẫu trong 30phút. Định mức dịch chiết + nội chuẩn giống như trên và cho vào lọ headspace + Na_2SO_4 khan, và cho bơm mẫu tự động HS-GC/FID cùng điều kiện trên.

d. Xác định Formaldehyd bằng phương pháp LC/MS^n

* **Pha dung dịch Nash's**: hòa tan 7.5g amonium acetat. 0.15ml acid acetic và 0.1ml 2,4-pentandion trong nước cất và định mức tới 50ml..

* **Điều kiện HPLC**: cột Adsorbosphere UHS C18 (150x4.6)mm. Pha động CH_3CN-H_2O 1:1, 1% a. acetic, tốc độ dòng 0.5ml/min, đầu dò MS^n ion hóa ESI+

* **Điều kiện phản ứng**: cho 0.1ml mẫu vào lọ 2ml + 0.2ml dung dịch Nash's, đậy nút lọ. Đặt lọ vào bếp cách thủy 51°C trong 12phút để phản ứng xảy ra, lấy lọ ra làm lạnh đến nhiệt độ phòng và đưa vào LC/MS^n (ESI+) để xác nhận Formol qua dẫn xuất 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidin (MH^+=194). Dùng kỹ thuật MS^2, MS^3 cho thấy loại được tạp chất aminoeter vòng sinh ra từ phản ứng của NH_3 với 2 phân tử 2,4-pentadion (MH^+=164) do đó tăng độ chọn lọc, giúp xác nhận dễ dàng formol.

I.3. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ

Hàm lượng (ppm) **Formaldehyd** trong mẫu:

$$HL_i = (X_i \cdot V)/M_o$$

X_i: Số đo từ đường chuẩn và tỉ lệ diện tích mẫu

V : Thể tích định mức (ml); M_o: lượng mẫu (g)

II. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP

II.1. Thực hiện trên mẫu giả

Cân khoảng 5g mẫu cơm trắng không có formol cho vào lọ headspace, cho vào 25ug Formol, lắc đều để 2h sau. Cho nước cất vào và xử lý giống như mẫu ở trên. Cho chạy HS-GC/FID ở điều kiện trên, tính toán tỉ lệ thu hồi.

II.2. Kết quả

* **Kết quả %Recovery đo được từ Mẫu giả (n=3, P=0.95):**

	Đo (ug)	cho vào (ug)	%Recovery	%Recovery tb
Mẫu1	23.0	25	92.0	
Mẫu2	22.8	25	91.2	(91 ± 1)%
Mẫu3	22.6	25	90.4	%RSD = 0.9

C. KẾT LUẬN

Kết quả thực nghiệm cho thấy Phương pháp **Headspace-GC/FID** tỏ ra hữu hiệu cho việc phân tích định tính và định lượng Formol tự do trên các mẫu thực phẩm như bánh Phở, Hủ tíu. Với sự xác nhận thêm formol có trong mẫu bằng kỹ thuật **LC/MS**" chúng tôi đảm bảo nhanh chóng hỗ trợ kịp thời cho công tác kiểm tra Chất lượng - Vệ sinh An toàn Thực phẩm của Thành Phố và khu vực phía Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

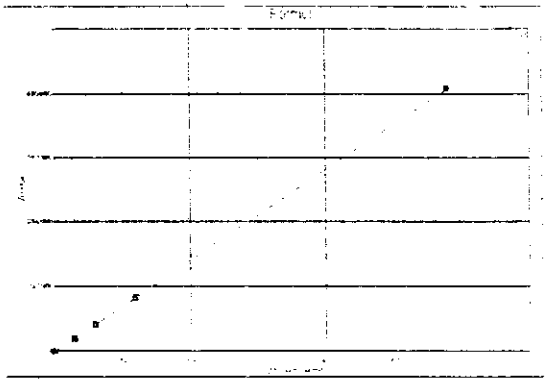
1/ B. KOLB, *Applied Headspace Gas Chromatography*, p.23-31, J.WILEY & SONS-1994.

2/ NGÔ TRỌNG HIỀN, *Luận Văn Tốt Nghiệp* - Đại Học Tổng Hợp TP.HCM, 1997.

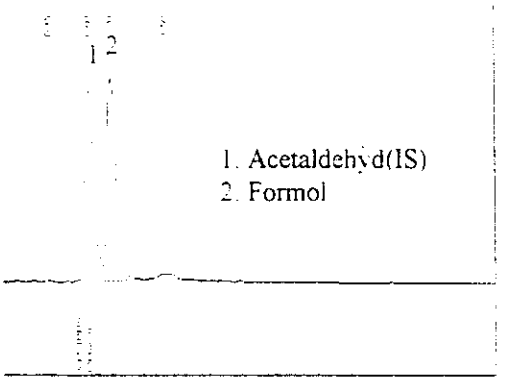
3/ ***Formaldehyde in Maple Sirup,*** AOAC. 964.21, p. 1037 (1990).

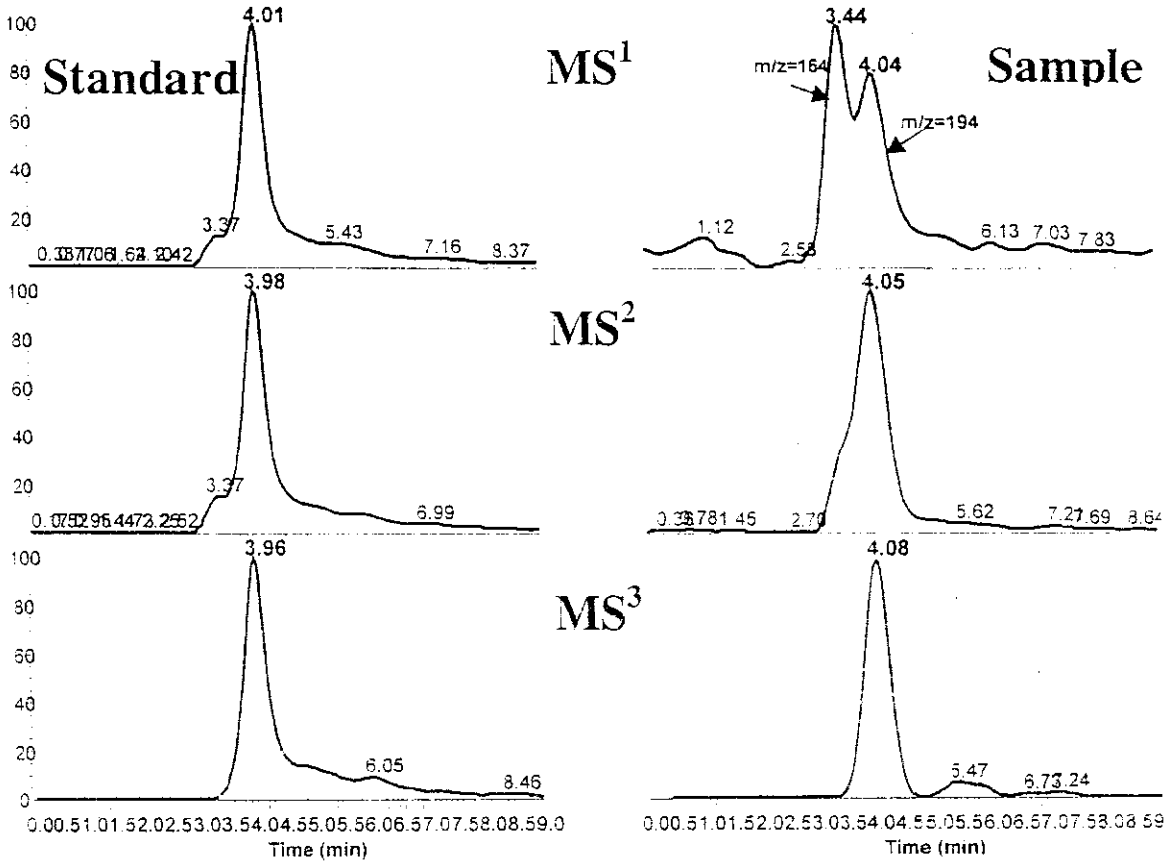
4/ S.B.Jones, C.M.Terry, T.E.Lister. D.C.Johnson, ***Determination of Submicromolar Concentrations of Formaldehyde by Liquid Chromatography***, **Anal.chem**, 71, 4030-4033 (1999).

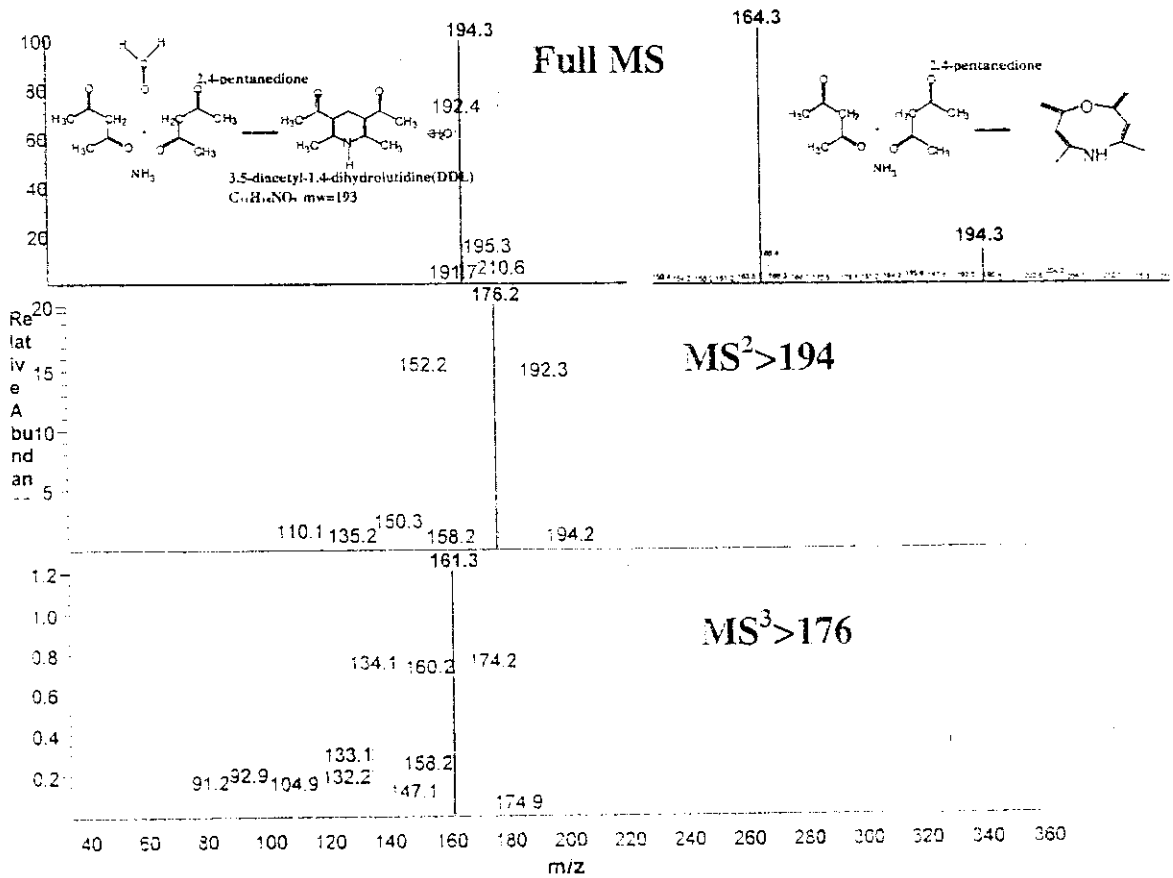
* ĐƯỜNG CHUẨN CỦA FORMALDEHYD



* CHUẨN FORMALDEHYD




Standard
MS1
Sample
4.01
3.37
5.43
7.16
8.37
3.44
m/z=164
4.04
m/z=194
1.12
2.58
6.13
7.03
7.83
MS2
3.98
3.37
6.99
4.05
5.62
7.21
MS3
3.96
6.05
8.46
4.08
5.47
6.73
Time (min)


Full MS
194.3
2,4-pentanedione
192.4
3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine(DDL)
195.3
191.2
210.6
164.3
194.3
176.2
152.2
192.3
MS2>194
Relative Abundance
110.1
135.2
150.3
158.2
194.2
161.3
MS3>176
134.1
160.2
174.2
133.1
158.2
91.2
92.9
104.9
132.2
147.1
174.9
m/z

XÁC ĐỊNH RIÊNG RẼ Hg-HỮU CƠ VÀ Hg-VÔ CƠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CV-AMALGAM-AAS

SIMULTANEOUS DETERMINING ORGANIC AND INORGANIC MERCURY BY COLD VAPOUR AMALGAM ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

Nguyễn Văn Đông, Cù Thành Long.
Bộ Môn Hóa Phân Tích, Khoa Hóa, ĐHKHTN, ĐHQG Tp. Hồ Chí Minh

Summary

It is found that, organic mercury compounds (O-Hg) are known much toxic than inorganic ones (I-Hg). In excess O-Hg always is the most porpular form of this element in living creatures, so Hg speciation analysis is important in order to evaluate the tocoxity of Hg in an object to human being and animals. In this work, we improve the method of determining simultaneously O-Hg and I-Hg by CV-Amalgam-AAS and applicating them to Hg analysis in fish.

Mở đầu

Trong cơ thể sống, Hg tồn tại phần lớn dưới dạng các hợp chất cơ kim ($R\text{-}Hg^+$)và hữu cơ (R_2Hg) trong đó phổ biến nhất là dạng CH_3Hg^+. Các hợp chất này sinh ra do những biến đổi hóa vi sinh rất phức tạp, đa dạng trong môi trường[1]. Con người cũng góp phần làm ô nhiễm môi trường bằng cách sử dụng Hg dưới các mục đích khác nhau như trong nông nghiệp, công nghiệp, y tế. Trong cơ thể sống, do các phản ứng sinh hóa, Hg chuyển hóa và tồn tại chủ yếu ở dạng CH_3Hg^+. Nói chung trong môi trường tồn tại cả hai dạng O-Hg và I-Hg[2].

Độc tính cao của O-Hg so với I-Hg là do khi tiếp xúc O-Hg thâm nhập vào cơ thể sống dễ hơn I-Hg, vì vậy liều gây độc của O-Hg cũng cao hơn[3].

Phân tích Hg bằng AAS có độ nhạy khá cao nhưng chỉ phân tích được Hg tổng số mà thôi. Các phương pháp sắc ký là phương tiện hữu hiệu để phân tích riêng rẽ từng dạng tồn tại của Hg, với các đầu dò ECD, AFS, AAS, MS[4,5,6,7,8] cho phép phân tích từng dạng Hg trong mẫu với giới hạn phát hiện khá thấp tuy nhiên độ chính xác của phép phân tích tùy thuộc rất nhiều vào các công đoạn chiết tách mất thời gian, tốn kém và khả năng nhiễm bẩn khá cao.

Trong bản báo cáo này chúng tôi trình bày nghiên cứu khả năng xác định riêng rẽ các dạng Hg hữu cơ và vô cơ bằng phương pháp CV-Amalgam-AAS có sử dụng bộ tích góp Hg do chúng tôi tự chế.

I. Thiết bị, hóa chất:

- $HgCl_2$ 1000ppm trong HNO_3 10%.
- CH_3HgCl 1000ppm trong NaOH 2M pha từ CH_3HgCl (Merck).
- $CdCl_2$ 10%
- Chất chuẩn "Human Hair IAEA-085"
- Máy AAS PE-3300 và bộ MHS-10 có ghép với bộ tích góp Hg.
- Máy phân hủy mẫu bằng vi sóng áp suất cao PMD (Anton Paar).

II. Phương pháp nghiên cứu, kết quả và biện luận:

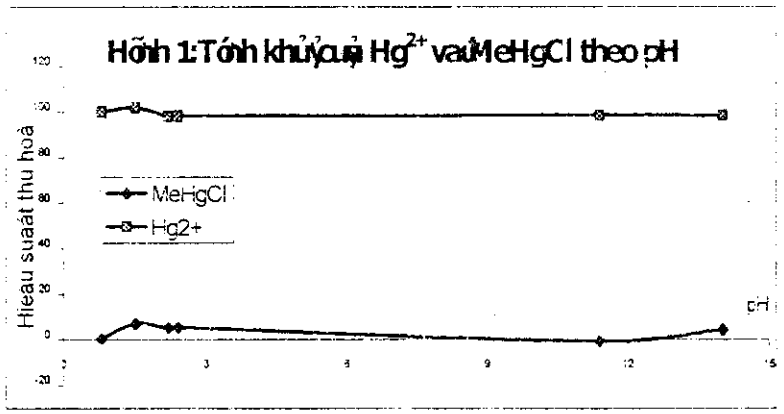
Chúng tôi dựa vào phương pháp CV-Amalgam-AAS để khảo sát hiệu suất thu hồi của I-Hg (chọn $HgCl_2$) và O-Hg (chọn CH_3HgCl) với các hệ chất khử trong các điều kiện khác nhau, từ đó rút ra các điều kiện cho phép khử chọn lọc.

1. Khảo sát khả năng khử O-Hg bởi $SnCl_2$ trong môi trường pH khác nhau.

Vấn đề khử I-Hg bởi $SnCl_2$ trong môi trường acid đã được nhiều tác giả khẳng định là có hiệu suất thu hồi cao. Những kết quả thực nghiệm của chúng tôi cho thấy hiệu suất rất cao (≈100%) trong cả môi trường acid lẫn môi trường kiềm. Đáng lưu ý là hiệu suất này đạt được trong điều kiện nồng độ I-Hg rất thấp (0.5ppb) với lượng chất khử trong khoảng rộng (2-1100µmol) mà không có ảnh hưởng đáng kể nào.

Khi môi trường là acid trong khoảng từ 2N trở lên, bản chất acid có ảnh hưởng nhất định. HCl; HNO_3 làm giảm hiệu suất thu hồi nhưng với H_2SO_4 thì độ hấp thu rất ổn định trong khoảng nồng độ acid từ 0÷6N. Điều đặc sắc là trong môi trường pH cao -cho đến 14- thì hiệu suất thu hồi vẫn rất cao nghĩa là sự khử I-Hg xảy ra hoàn toàn.

Tuy nhiên vấn đề khử O-Hg bởi $SnCl_2$ trong các môi trường pH khác nhau rất ít được nghiên cứu. Sự khảo sát thực nghiệm của chúng tôi cho thấy rằng ở nồng độ $SnCl_2$ thấp (221.5µmol) thì hiệu suất thu hồi O-Hg hầu như bằng 0 khi pH thay đổi trong khoảng rộng từ 0-14.Xem hình 1.



Hình 1: so sánh hiệu suất thu hồi của I-Hg và O-Hg tại các pH khác nhau.

Khi tăng nồng độ chất khử $SnCl_2$ lên 10 lần thì thấy hiệu suất thu hồi O-Hg có gia tăng nhưng rất chậm. Sau 8 phút tích góp, hiệu suất thu hồi chỉ đạt 50%, như vậy nếu tăng thời gian tích góp thì có hy vọng nâng hiệu suất thu hồi. Nhưng khi đó lại tăng tín hiệu nền và quay lại nhược điểm của phương pháp khử chọn lọc trước đây.

2. Biện luận lý thuyết:

Như đã biết để dự đoán chiều của một phản ứng oxyhóa khử ta cần căn cứ vào giá trị thế chuẩn điều kiện E°' của cặp oxyhóa khử đó. Tuy nhiên các chất phản ứng đều ở nồng độ rất loãng nên có thể dựa vào giá trị thế chuẩn E°.

Có thể cho rằng phản ứng khử I-Hg bởi $SnCl_2$ trong môi trường acid xảy ra là hoàn toàn. $Hg^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow Hg^{o} + Sn(IV)$.

$E^{o}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0.15V$; $E^{o}_{Hg^{2+}/Hg^{o}} = +0.85V \rightarrow \Delta E^{o} = 0.7V >> (0.117/2 + 0.118/2) = 0.118V$

nên ít ra theo lý thuyết hiệu suất thu hồi phải đạt trên 99%.

Trong môi trường kiềm có sự chuyển dạng Hg^{2+} sang HgO với $E^{o}_{HgO/Hg} = +0.098V$; Sn^{2+} sang $HSnO_2^-$ và Sn^{4+} chuyển thành $Sn(OH)_6^{2-}$ với $E^{o}_{Sn(OH)_6^{2-}, HSnO_2^-/OH^-} = -0.93V$

$\rightarrow \Delta E^{o} = 1.018V >> 0.118V$. vậy đương nhiên phản ứng sau phải xảy ra hoàn toàn.

$$HgO + HSnO_2^- + OH^- \rightarrow Hg^{o} + Sn(OH)_6^{2-}.$$

Đối với CH_3HgCl, có thể giả thiết xảy ra phản ứng khử bởi $SnCl_2$ trong môi trường acid như sau:

$CH_3HgCl + Sn^{2+} + H^+ = Hg^{o} + Sn^{4+} + CH_4 + Cl^-$.

Chúng tôi đã dùng cực phổ xung vi phân và tìm thấy $E^{experiment}_{CH_3HgCl\,/\,Hg(acid)} = 0.18V$ do đó $\Delta E^o = 0.18V - 0.15V = 0.03V < 0.118V$. Vậy phản ứng này về lý thuyết có hiệu suất thu hồi rất thấp.

Trong môi trường kiềm, cũng bằng cực phổ xung vi phân chúng tôi tìm thấy $E^{experiment}_{CH_3HgCl\,/\,Hg(alkaline)} = 0.10V$ với phản ứng giả thiết là:

$CH_3HgCl + HSnO_2^- + 4H_2O = Hg^o + Sn(OH)_6^{2-} + CH_4 + Cl^-$.

Thực ra phản ứng trên tổng hợp từ chuỗi các phản ứng sau:

$CH_3HgCl + è \leftrightarrow CH_3Hg^\bullet + Cl^-$. (1)

$CH_3Hg^\bullet + è \leftrightarrow CH_3^- + Hg$ (2)

$CH_3^- + H_2O \rightarrow CH_4 + OH^-$. (3)

$\Delta E^o = 0.10V - 0.93V = 1.03V > 0.118V$. Vậy phản ứng xảy ra với hiệu suất thu hồi rất cao. Tuy nhiên hiệu suất thực tế thấp hơn do cản trở động học của quá trình (2).

Như đã biết[10,11], các hợp chất cơ kim dạng R_2Hg có khả năng trao đổi giữa Hg với kim loại M như: Zn, Cd..., phản ứng trao đổi có thể được viết như sau:

$$CH_3HgCl + Cd \rightarrow CH_3CdCl + Hg.$$

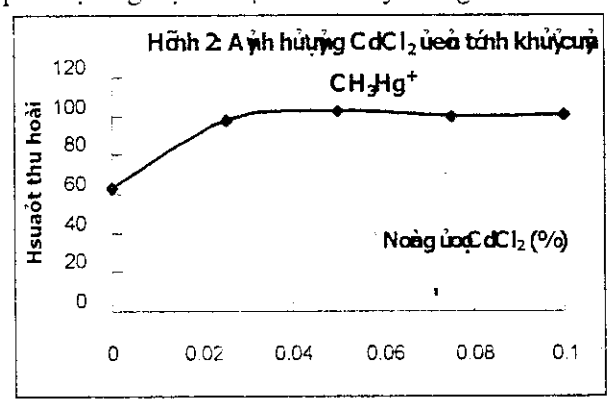
Trên cơ sở trên chúng tôi sử dụng hệ khkử $SnCl_2$+$CdCl_2$ trong môi trường kiềm, trong điều kiện đó Cd được tạo ra:

$$Cd(OH)_2 + HsnO_2^- + OH^- + H_2O = Cd^o + Sn(OH)_6^{2-}.$$

Phản ứng khử tạo Hg có mặt $CdCl_2$ không qua trung gian carbanion nên được dự đoán là nhanh hơn.

3. Khảo sát hệ khử $SnCl_2$+$CdCl_2$ trong môi trường kiềm:

Chúng tôi tiến hành thực nghiệm xác định hiệu suất thu hồi của CH_3HgCl có mặt của $CdCl_2$. Kết quả thực nghiệm được trình bày trong hình 2.



Hình 2: hiệu suất thu hồi của CH_3HgCl theo nồng độ $CdCl_2$

Đúng như dự đoán thực nghiệm cho thấy hỗn hợp $SnCl_2$ và $CdCl_2$ với nồng độ $CdCl_2 > 0.04\%$ có thể khử hoàn toàn CH_3HgCl trong thời gian 8phút.

Từ các kết quả thực nghiệm trên, chúng tôi đề nghị một số điều kiện thực nghiệm phân tích riêng I-Hg và O-Hg bằng phương pháp CV-Amalgam-AAS.

Một số điều kiện chung:

+ Lưu lượng khí mang: 3.5-6L/giờ.
+ Thời gian ghi đo tín hiệu hấp thu: 12-15s
+ Dòng qua điện trở: 4-6A
+ Thể tích dung dịch mẫu: 15-20mL.

Các điều kiện riêng:

	I-Hg	O-Hg
Môi trường	HNO_3 1.0%	NaOH 1M

Chất khử	0.5mL $SnCl_2$ 10%	1.0mL $SnCl_2$ 50%
$CdCl_2$	-	0.05%
$T_{tích góp}$	5 phút	11 phút

4. *Kiểm tra quy trình bằng mẫu chuẩn:*

4.1. Xử lý mẫu:

a. Xử lý mẫu xác định T-Hg:

Cân 0.05-0.1g mẫu chuẩn IAEA-085 vào bình phân hủy mẫu của máy phân hủy mẫu PMD, thêm 2mL HNO_3 đđ, cho máy hoạt động 15phút. Dung dịch mẫu sau khi phân hủy có màu vàng nhạt. Định mức mẫu đến 50mL.

b. Xử lý mẫu xác định I-Hg và O-Hg:

Cân khoảng 0.1g mẫu IAEA-085 vào erlen 50mL, thêm 2mL NaOH 45%, 2mL nước cất. Đun cách thủy trong 30phút cho mẫu tan hoàn toàn. Định mức 50mL.

4.2. Quy trình xác định:

a. Phân tích Hg tổng số :

Lấy 2mL mẫu vào bình phản ứng, thêm nước cất đến khoảng 20mL, lắp bình vào hệ MHS-10, bơm 0.5mL $SnCl_2$ 10%. Sau 5phút tích góp, thay dung dịch mẫu bằng 20mL nước cất, đợi 1 phút, đốt nóng dây điện trở trong 15s đồng thời ghi đo tín hiệu hấp thu của Hg.

b. Phân tích I-Hg:

Lấy 2mL mẫu vào bình phản ứng, thêm nước cất đến khoảng 20mL, dùng HNO_3 chỉnh pH đến 1.5-2.0 , lắp bình vào hệ MHS-10, thêm 0.5mL $SnCl_2$. Sau 5phút tích góp, thay dung dịch mẫu bằng 20mL nước cất, quy trình đo tiếp theo tương tự như đối với T-Hg.

c. Phân tích O-Hg:

Thêm vào dung dịch mẫu sau khi xác định I-Hg 2mL NaOH 45%; 1mL $CdCl_2$ 1%, lắc đều, thêm 1mL $SnCl_2$ 50%, lắp bình vào hệ MHS-10. Tích góp Hg trong 11phút, các bước tiếp theo tương tự như đối với T-Hg hay I-Hg.

Kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 1:

Lượng cân (g)	O-Hg (mg/kg)	T-Hg (mg/kg)
0.0341	23.92	24.91
0.0404	21.90	23.50
0.0352	21.77	22.70
0.0498	23.20	23.80
Tìm thấy	**22.7±1.6**	**23.7±1.5**
IAEA-085	**21.9-23.9**	**22.4-24.0**

5. Áp dụng phương pháp CV-Amalgam-AAS phân tích riêng I-Hg và O-Hg trong mẫu cá tươi.

Trong phần thực nghiệm nàychúng tôi tiến hành xác định T-Hg; I-Hg và O-Hg theo hai cách xử lý mẫu khác nhau.

5.1. Xử lý mẫu:

a. Xử lý sơ bộ: mẫu cá được tách bỏ phần xương, xay nhuyễn trong máy xay thịt.

b. Xử lý mẫu xác định T-Hg:

Cân khoảng 2-3g cá xay nhuyễn vào erlen 50mL có nắp, thêm 10mL HNO_3đđ, cách thủy 30 phút ở 80°C cho mẫu cá tan hoàn toàn. Phân hủy mẫu bằng PMD trong 15phút. Dung dịch mẫu sau khi phân hủy có màu vàng nhạt, định mức đến 50mL.

c. Xử lý mẫu xác định I-Hg và O-Hg.

Cân khoảng 2-3g cá xay nhuyễn vào erlen 50mL, thêm 5mL NaOH 45%, 5mL nước cất, cách thủy ở 80°C cho mẫu tan hoàn toàn. Định mức trong bình 50mL.

5.2. Quy trình phân tích:

Tương tự như quy trình phân tích mẫu chuẩn nhưng có thêm 10µL n-octanol để tránh tạo bọt. Sau khi phân tích xong nên rửa kỹ bằng bột giặt để loại protein trong mẫu bám trên thành bình. Kết quả phân tích được trình bày trong bảng 2.

Loại cá	I-Hg	O-Hg	T-Hg
Cá lóc bông	-	52.2±2.2	51.8±1.0
Cá lóc đen	-	60.7±2.6	58.6±3.4
Cá ngừ	1.8±1.5	22.0±1.7	21.5±1.5
Cá nục	1.6±2.4	23.4±1.7	24.1±5.7

III. Kết luận:

1. Đã cải tiến phương pháp xác định riêng rẽ O-Hg và I-Hg bằng cách kết hợp phương pháp CV-Amalgam-AAS và chất khử Sn(II) trong môi trường acid (xác định I-Hg) và hỗn hợp $SnCl_2$ + $CdCl_2$ trong môi trường kiềm (xác định O-Hg). Độ tin cậy của phương pháp được kiểm tra qua chất chuẩn IAEA-085.

2. Đã đề xuất được quy trình xác định riêng O-Hg và I-Hg áp dụng cho phân tích Hg trong mẫu cá.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1 C.T. Driscoll, C. Yan, C.L. Schofeld, R. Munson, J. Holsapple; Environ. Sci. Technol. 1994, Vol.28, No. 3, p. 136A-143A

2 S.V. Krisnan, B.K. Gullett, W. Josewicz; Environ. Sci. Techno. 1994, Vol. 28, p. 1506-1512

3 Advanced inorganic chemistry F. Albert Cotton and Geofrey Willkinson John Willey and Sons 1988, p-618-620

4 R. Falter, H.F. Schoeler; Fresenius J. Anal. Chem. 1995, Vol 353, p. 34-38

5 J. Guibin, N. Zheming; Fresenius J. Anal. Chem. 1989, Vol 334, p. 27-30

6 B. Alzpuun, M. L. Fernaundez, E. Blanco, Journal Of Analytical Atomic Spectrometry, Nov. 1994, Vol.9, p1279-1284

7 J.E. Longbottom, Anal. Chem. May 1972, Vol. 44, p.1111-1112

8 T. Kato, T. Uehiro; Journal Of Analytical Atomic Spectrometry, Feb.1992, Vol.7, p.15-18

9 K. Cammann, M. Robecke, J. Bettmer ; Fresenius.J.Anal.Chem. 1994, Vol. 350, p. 30-33

10 E. Munaf, H. Haraguchi, Ana.Chimi. Acta, 243 (1991)247-250

11 A.N. Nesmeyanov, N.A. Nesmeyanov, Fundamental of Organic Chemistry, 1981, vol.4, p. 36-48.

BẰNG KỸ THUẬT SẮC KÝ LỎNG HIỆU NĂNG CAO (HPLC) KHẢO SÁT ALCALOID CHIẾT TỪ LÁ CÂY TRINH NỮ HOÀNG CUNG (*C. LATIFOLIUM* L. AMARYLLIDACEAE) VỚI DETECTOR PHOTO DIODE ARRAY(P.D.A)

Võ thị Bạch Huệ, Ngô Văn Thu, Nguyễn Khắc Quỳnh Cứ [(a)]
Hà Diệu Ly, Nguyễn Ngọc Vinh [(b)]
(a):Khoa Dược - Đại học Y dược Thành phố HCM
(b): Phòng Vật lý – Phân viện Kiểm nghiệm Thành phố HCM.

Sumary
An HPLC method was used to determine the alkaloids 's differences of the radix, bulbs, leaves of Crinum latifolium L. and to assay the contents of cúa 6-Hydroxy-Crinamidine in the leaves. This method was carried out with column Lichrosorb -NH_2 (10μm), Cat. 50182 Ch.L.192531 No. 602413. Detector Photo diode array 254nm and Lichrosorb RP-8 (5μm), Cat. 151345. Lot. 61732, No. 602413 , Detector UV 224nm. Mobile phase: MeOH and pH: 6.5 Phosphate buffer solution (30:70) at flow rate 1.5ml/ minute.
Experimental results proved that the proposed HPLC method was rapid, simple accurate and precise.

I/. Đặt vấn đề:

Các cây thuộc chi *Crinum* (họ Amaryllidaceae) chứa rất nhiều alcaloid thuộc nhiều nhóm khác nhau như Lycorine, Lycorenine, Crinine ... Từ lâu, lá của vài cây thuộc chi này (*C. asiaticum, C. amabile*...) đã được dùng làm giảm đau, trị loét [3] u xơ tử cung, u tuyến tiền liệt [2,3]. Gần đây một vài alcaloid mới có trong *C. latifolium* cũng đã được phân lập và xác định cấu trúc như Crinamidine, 6-hydroxy-Crinamidine [1]. Mục tiêu của bài báo này là dùng kỹ thuật HPLC để định tính các alcaloid có trong rễ, thân, lá cây TNHC và định lượng alcaloid toàn phần chiết từ lá theo các alcaloid đơn chất đã chiết tách được.

II/. Nguyên liệu và phương pháp

2.1/ Nguyên liệu

Các bộ phận của cây TNHC được thu hái vào tháng 5-7/1996 tại Tp. HCM, rửa sạch, xắt nhỏ bằng dao inox, phơi khô và sấy ở 70°C đến khi khô hẳn. Nghiền nát và cho qua rây 0,5 mm. Bột nguyên liệu này được bảo quản để chiết xuất alcaloid toàn phần.

2.2/ Phương pháp chiết xuất:

Bột dược liệu (2 gam) được kiềm hoá bằng NH_4OH đậm đặc (2ml), để qua đêm rồi chiết bằng Zaichenko với dung môi là $CHCl_3$ (20ml). Dịch $CHCl_3$ được cô giảm áp đến cắn, hòa với dung dịch acid HCl 1N (10ml × 3 lần). Lọc bỏ những phần không tan trong dịch acid. Kiềm hoá dịch acid bằng NH_4OH đủ đến pH= 10-11. Lọc bỏ những phần không tan trong dịch kiềm rồi lắc tiếp với $CHCl_3$ (10ml, 5ml, 5ml). Tập trung dịch $CHCl_3$ lại và cô giảm áp đến cắn. Cân. Tính hiệu suất và hoà vào bình

định mức 5ml để đem phân tích.

2.3/ Trang thiết bị, dung môi, hóa chất:

Máy HPLC (Merck – Hitachi. Pump L–7100, Diode array detector L–7450A, Column oven L–7300, Solvent Degasser L–7612). Các kiểu cột sắc ký và kích thước cột sắc ký cũng như pha động được ghi chi tiết trong phần kết quả thực hiện.

Thể tích mỗi lần bơm: 20 µl. λ=224nm. Nhiệt độ cột = 35°C. Tốc độ dòng: 1ml/phút.

III/- Kết quả thực hiện và thảo luận

3.1/ Định tính alcaloid có trong lá :

Bảng 1: Kết quả tách alcaloid từ lá TNHC bằng phương pháp HPLC.

Cột sắc ký	Rt (phút)	Pha động		số đỉnh
		H_2O	AcCN	
Lichrosorb -NH_2 (10µm), Cat. 50182 . Ch.L.192531 No. 602413	0-15	2	98	28
	15-30	10	90	
	30-40	20	80	
Bước sóng phát hiện:254nm		AcCN	KH_2PO_4	
Lichrosorb RP-8 (5µm),	0-60	5	95	25
Cat. 151345. Lot. 61732	0-60	4	96	26
No. 602413	0-60	10	96	28
Bước sóng phát hiện:224nm		MeOH	KH_2PO_4	
	0-90			26
	0-90	2	98	28
		5	95	

Đệm KH_2PO_4 0,01 M; Triethylamin 0,07%; pH=2,36

Việc phân tích định tính được thực hiện trên nhiều loại cột sắc ký như: Silicagel, CN, NH_2, RP-8, RP-18 với nhiều pha động khác nhau.

Kết quả tách tốt với những điều kiện tiến hành như sau:

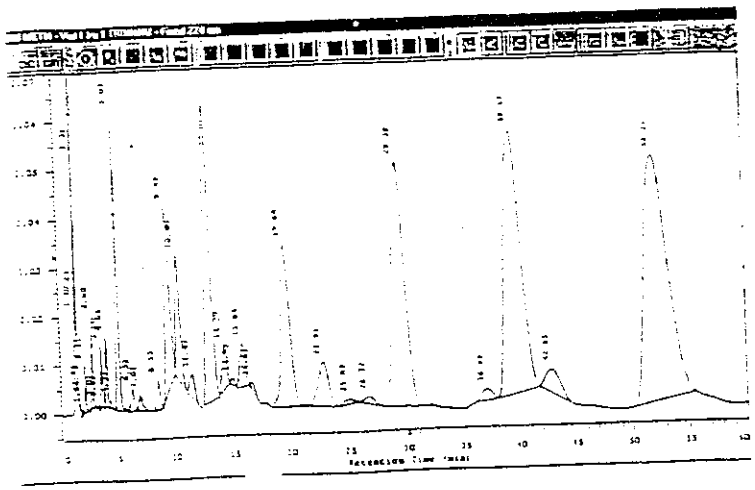
(trình bày trong bảng 1, sắc ký đồ 1 và 2)

3.2/ So sánh alcaloid có trong rễ, thân, lá của C. latifolium

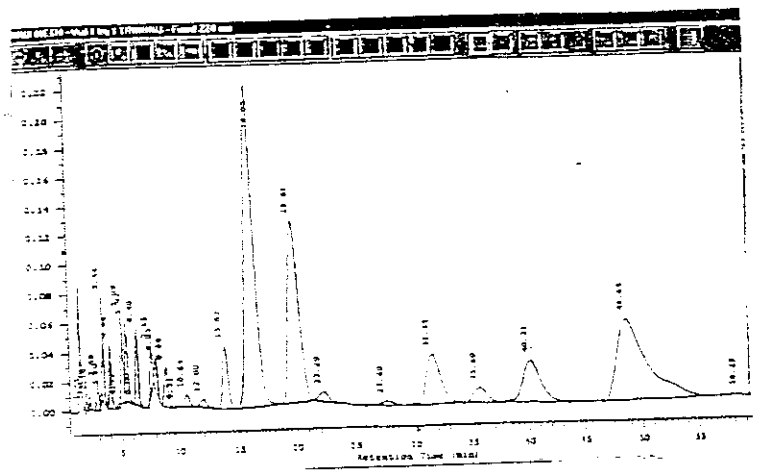
Các cột sắc ký NH_2 và RP-8 cùng với các hệ pha động tách tốt dịch chiết alcaloid từ lá được dùng để tách tiếp alcaloid từ thân hành và rễ. Với cùng một điều kiện tách, những đỉnh có thời gian lưu gần trùng nhau và cho phổ UV giống nhau được ghi nhận để so sánh về tỷ lệ diện tích trong alcaloid toàn phần.

Kết quả:

- Thời gian lưu của các đỉnh alcaloid giống nhau hầu như thay đổi không nhiều (khoảng 1 phút)
- Khi được phát hiện bằng detector photo diode array, phổ UV của những alcaloid tương ứng rất giống nhau.



Hình1: Sắc ký đồ khi tách với cột NH2



Hình 2: Sắc ký đồ khi tách với cột RP8

- Các alcaloid chính yếu (cho diện tích đỉnh lớn) đều có cả trong 3 bộ phận nhưng tỷ lệ thay đổi.

3.3/ Định lượng 6-Hydroxy-Crinamidine có trong lá TNHC

- Điều kiện phân tích: cột sắc ký RP8. Pha động: MeOH: đệm Kalihydrophosphat (5:95)
- Khoảng tuyến tính của 6-Hydroxy-Crinamidine: 100 = 500 γ/ml.
- Phương trình hồi quy Y= 34,916X – 685,1 với r^2 = 0,99914

trong đó Y = diện tích vùng. X = nồng độ tính bằng mg/ml; r = hệ số tương quan.

- Độ lặp lại của thí nghiệm được tính bằng cách thử nghiệm 6 lần lập lại dịch chiết HCl 1N pha loãng lần lượt phân nửa. RSD= 2,024%. P=97,976%.
- Kết quả: Hàm lượng trung bình của 6- Hydroxy Crinamidine trong lá TNHC:

0,024 ± 0,002%

- Phương pháp này cho phép phát hiện chọn lọc đáng tin cậy 1 số alcaloid trong

dịch chiết *C. latifolium* và cũng có thể áp dụng để kiểm định phân tích 6-Hydroxy-Crinamidine trong khoa học và kỹ nghệ.

IV/- Kết luận:

Chúng tôi đã thăm dò tách được alcaloid toàn phần chiết từ lá, thân , rễ Trinh nữ Hoàng cung trên 2 cột RP8 và NH2 đồng thời định lượng alcaloid 6- Hydroxy Crinamidine trong lá TNHC.

Lời cảm ơn :

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Ban giám đốc Phân viện Kiểm nghiệm thành phố HCM đã cho phép chúng tôi sử dụng trang thiết bị để thực hiện đề tài này.

Tài liệu tham khảo:

1. Võ thị Bạch Huệ, Nguyễn Khắc Quỳnh Cứ, Ngô vân Thu, M.Loustalot Grenier, Michel Bechi, Hugues Waton. 6- Hydroxy Crinamidine – *Một alcaloid mới của lá Trinh nữ Hoàng cung* – Tạp chí Dược học ,11, 1997, 9 –10.
2. Nguyễn Xuân Hướng, *Kết quả điều trị 158 bệnh nhân u xơ tiền liệt tuyến bằng thuốc dân tộc*, Tạp chí Y học cổ truyền Việt Nam, 2, 1998, 5.
3. S. Ghosal, S.K. Singh and S.G. Unikrishnan, *Phosphatidyl-pyrrolo-phenanthridine alkaloid from Zephyranthes flava*, Phytochemistry, 26(3), 1987, 823-828.

XÁC ĐỊNH DƯ LƯỢNG THUỐC TRỪ SÂU HỮU CƠ CLOR TRONG MẪU THỦY HẢI SẢN, THỊT BÒ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ KẾT HỢP VỚI KỸTHUẬT LY TRÍCH TRÊN PHA RẮN (SPE-GC/ECD)

QUANTITATIVE ANALYSIS OF ORGANOCHLORINE PESTICIDE RESIDUES IN AQUATIC FOOD, BEEF MEAT BY SPE-GC/ECD

Ngô Trọng Hiền, Trần Văn Huệ, Phạm Thị Ánh
Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm TP. Hồ chí Minh
Số 2, Nguyễn Văn Thủ, Q.1, TP. Hồ chí Minh.

Summary

SPE-GC/ECD has been successfully applied for quantitative analysis of Organochlorine Pesticide residues in Aquatic food, Beef meat with LOQ in the range 0.1 - 0.5ppb.

Tóm tắt

Phương pháp Sắc ký khí đầu dò ECD kết hợp kỹ thuật ly trích trên pha rắn (SPE-GC/ECD) cho phép định lượng hiệu quả dư lượng thuốc trừ sâu hữu cơ Clor trong Thủy hải sản, thịt gia súc với cực tiểu do được trong khoảng 0.1- 0.5ppb.

A. GIỚI THIỆU

Một số phương pháp đã được áp dụng để định lượng dư lượng thuốc trừ sâu hữu cơ Clor (OC's) trong Thủy hải sản, thịt Bò [1,2]. Ngày nay, việc làm giàu và tinh chế mẫu được thực hiện trên những cột SPE vừa nhanh, vừa ít tốn kém dung môi và thời gian [3,4]. Chúng tôi áp dụng phương pháp **SPE-GC/ECD** để định lượng thuốc trừ sâu hữu cơ Clor trong Thủy hải sản, thịt Bò.

B. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

I. NGUYÊN TẮC

Thuốc trừ sâu hữu cơ Clor trong mẫu Thủy hải sản được trích trên pha rắn bằng cột SPE C_{18} - ENVI Pesticides (VARIAN), đem đo trên máy Sắc Ký Khí cột mao quản với đầu dò cộng kết điện tử (GC/ECD).

II. TIẾN TRÌNH THỰC HIỆN

II.1 CHUẨN BỊ MẪU

Mẫu xay nhuyễn được ly trích với MeOH (đã kiểm tra không có dư lượng OC's), pha loãng với nước cất và cho qua cột SPE C_{18} đã được thích nghi hóa với MeOH/H_2O. Rửa giải bằng Hexan/Aceton, đuổi khô dung môi và định mức bằng dung dịch nội chuẩn Pentacloronitrobenzen (IS).

II.2. ĐIỀU KIỆN GC/ECD

Cột : DB5-625 30m x 0.25mm x0.25µm

$T°_{inj}$: 250° C ; $T°_{ECD}$: 300° C ; P_{N2} : 14 psi; V bơm mẫu : 1µL

T°lò: 50° C/1' 30° C 190° C 1' 6° C 220° C/18' 30° C 280° C/2'

II.3. KẾT QUẢ

II.3.1. ĐƯỜNG CHUẨN

Để có được đường chuẩn chúng tôi chuẩn bị các dung dịch chuẩn OC's (16 cấu tử gồm: alpha-BHC, beta-BHC, gamma-BHC, delta-BHC, Aldrin, Endrin, Dieldrin, Heptaclor, Heptaclor epoxid, Endosulfan-1, Endosulfan-2, Endosulfan sulfat, Endrin aldehyd, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT và nội chuẩn):

	C1	C2	C3	C4
OC's (ppb)	200	100	50	10
IS (ppb)	100	100	100	100

Dựng đường chuẩn **y = f(x)** với y: tỉ lệ diện tích; x: nồng độ các chuẩn

* Ta có các giá trị a, b tương ứng đường chuẩn (**y = ax + b**) của 16 cấu tử OC's

	a	b	r		a	b	r
α-BHC	1.0396	-0.0166	0.999	Heptaclor	0.7483	0.0198	0.999
β-BHC	0.4277	0.0079	0.999	heptaclor epoxid	0.8887	-0.0023	0.999
γ-BHC	0.9344	-0.0066	0.999	Endosunfan-1	0.6573	0.0234	0.999
δ-BHC	0.7934	-0.0228	0.999	Dieldrin	0.6196	0.0101	0.999
Aldrin	0.7735	0.0693	0.999	Endrin	0.7804	-0.0016	0.999
DDE	0.8161	-0.0132	0.999	Endosunfan-2	0.5550	0.0068	0.999
DDD	0.4695	0.0003	0.999	Endrin aldehyd	0.3988	-0.0319	0.999
DDT	0.5099	-0.0218	0.999	Endosunfan sulfat	0.3037	-0.0129	0.999

II.3.2. TÍNH TOÁN

$$HL\,(ppb) = C \times V / M$$

C : Nồng độ tính được từ đường chuẩn và diện tích mẫu
V : Thể tích định mức (ml) ; M : Lượng cân mẫu (g).

II.4. HIỆU LỰC HÓA PHƯƠNG PHÁP

Để xác định % thu hồi hay hiệu suất trích của phương pháp. Chúng tôi cho vào mẫu một lượng Chuẩn đã biết nồng độ pha (10ppb OC's), để qua đêm và cho trích mẫu song song với mẫu thật, đo lại hàm lượng thêm vào và tính hiệu suất thu hồi của phương pháp.

HIỆU SUẤT THU HỒI (% RECOVERY) TÍNH ĐƯỢC Ở NỒNG ĐỘ 10 ppm

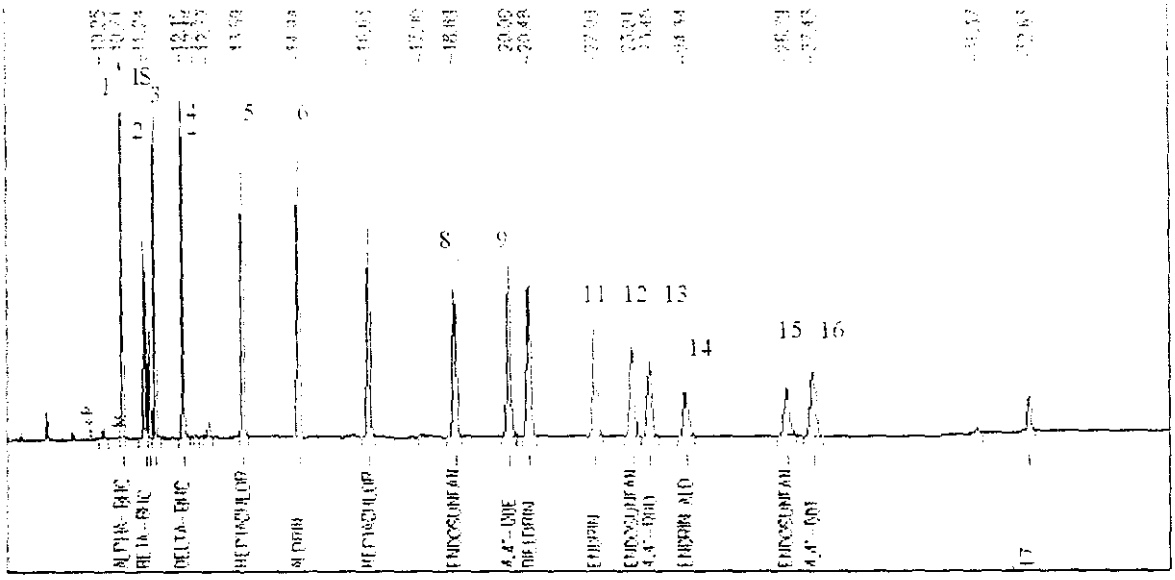
No	Cấu tử	% RECOVERY *TB. N = 3*	% RSD	LOQ *ppb*
1	alpha-BHC	95	2.3	0.1
2	beta-BHC	90	2.8	0.1
3	gamma-BHC (Lindane)	90	1.5	0.1
4	delta-BHC	80	1.4	0.1
5	HEPTACHLOR	81	1.2	0.1

6	ALDRIN	68	2.2	0.1
7	HEPTACHLOR EPOXID	75	0.6	0.1
8	ENDOSULFAN-I	80	1.1	0.3
9	4,4'-DDE	80	1.1	0.3
10	DIELDRIN	75	1.3	0.3
11	ENDRIN	70	1.1	0.3
12	ENDOSULFAN-II	70	1.1	0.5
13	4,4'-DDD	75	2.8	0.5
14	ENDRIN ALDEHYD	108	0.5	0.5
15	ENDOSULFAN SULFAT	100	4.1	0.5
16	4,4'-DDT	100	2.7	0.5

KẾT QUẢ PHÂN TÍCH THUỐC TRỪ SÂU HỮU CƠ CLOR TRONG THỊT BÒ

Mẫu	A (ppb)	B (ppb)	Mẫu	A (ppb)	B (ppb)
α-BHC	0.07	-	Heptaclor	0.30	0.10
β-BHC	-	-	heptaclor epoxid	0.05	0.37
γ-BHC	0.45	0.18	Endosunfan-1	-	0.07
δ-BHC	0.95	0.17	Dieldrin	-	-
Aldrin	-	-	Endrin	-	-
DDE	0.02	0.06	Endosunfan-2	-	-
DDD	0.05	0.09	Endrin aldehyd	0.22	-
DDT	0.03	0.24	Endosunfan sulfat	-	-

SẮC KÝ ĐỒ THỐC TRỪ SÂU HỮU CƠ CLOR



C. KẾT LUẬN

Bên cạnh ưu điểm cho hiệu suất thu hồi cao ≥ **70%** kỹ thuật ly trích **SPE** còn cho những ưu điểm khác như ít tốn dung môi, có thể chuẩn bị cùng lúc nhiều mẫu, giá thành rẻ. Với những kết quả khảo sát trên cho thấy phương pháp phân tích Sắc Ký Khí đầu dò ECD với kỹ thuật ly trích trên pha rắn (SPE - GC / ECD) tỏ ra thích hợp cho phân tích dư lượng thuốc trừ sâu hữu cơ Clor trong một số mẫu Thuỷ hải sản như Tôm, Cá, Nghêu, Sò cũng như đối với các mẫu thịt gia súc gia cầm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. L.H. KEITH, **Compilation of EPA's, Sampling and Analyzing Methods**, CRC press 1996.

2. **Extraction of Organochlorine Pesticides from Low Fat Tissue, FA 880076,** Application Notes from MERCK, 1988

3. **Extraction of Organochlorine Pesticides from Water**, *EN 88086*, Application Notes from MERCK, 1988

4. **Low Background Solid Phase Extraction and Capillary GC Analysis of Chlorinated Pesticides**, *Note 64*, Application Notes from SUPELCO.

XÁC ĐỊNH TỶ LỆ THÀNH PHẦN HYDROCARBON MẠCH HỞ TRONG SÁP ONG TINH LUYỆN BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ GHÉP KHỐI PHỔ (GC-MS)

QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE PERCENTAGE AND COMPOSITION OF ALIPHATIC HYDROCARBONS IN REFINED BEESWAX BY THE TECHNIQUE GC-MS

Nguyễn Hồng Liên, Chu Phạm Ngọc Sơn
Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm TP. Hồ Chí Minh,
Số 2 Nguyễn văn Thủ, Quận 1 TP. Hồ Chí Minh

SUMMARY

GC-MS technique has been successfully used in the determination of the composition and percentage of hydrocarbons in refined beeswax. this permits to distinguish real beeswax and beeswax mixed with parafin.

TÓM TẮT

Kỹ thuật GC-MS được sử dụng có hiệu quả vào việc xác định thành phần hydrocacbon có trong sáp ong đã được tinh chế và cho phép phân biệt được sáp ong thật và sáp ong có trộn thêm parafin.

I. MỞ ĐẦU

Thành phần chính của sáp ong bao gồm palmitat, palmitoleat, hydroxypalmitat và oleat của alcol bậc cao (myricil C_{30} và laceeryl C_{32} chiếm đa số), axit cerotic ($C_{25}H_{51}COOH$) và các hydrocacbon với số lẻ C (heptacosan và nonacosan là chính). Sáp ong còn chứa lượng nhỏ :

- Sterol (cholesterol, lanosterol, beta sitosterol) dưới dạng ester
- Các terpenoid và các pheromon của ong (geraniol, farnesol...)
- Các lượng chất dễ bay hơi tạo nên mùi đặc trưng của sáp ong (aldehyd C_8,C_9 và C_{10} , furfural, benzaldehyd...) và các lacton (myristo và palmitolacton).

Sáp ong tự nhiên tương hợp hoàn toàn với toàn bộ các chất béo (glycerid, hydrocacbon, alcol và axit béo...). Do đó sáp ong rất hay bị làm giả nhất là thường được trộn với parafin rẻ tiền. Với trường hợp sau này có thể ly trích hydrocacbon từ sáp ong và xác định tỉ lệ thành phần này để phân biệt sáp ong thật hay sáp ong có pha thêm parafin .

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

II.1- Hóa chất và dụng cụ

- n- hexan HPLC

- Al_2O_3 pH = 10 60 – 200 mesh
- Cột sắc ký l = 30cm, d =1,5cm Van teflon

II.2- Thiết bị

- Máy GC- MS tứ cực hiệu GC 8000 Series - MS MD800
- Khí mang Helium

II.3- Chuẩn bị mẫu

Sáp ong được ly trích bằng n- hexan, dịch trích được cho qua cột alumin để tách phần hydrocacbon ra. Xác định bằng phổ IR để đảm bảo chỉ có hydrocacbon từ đó tính được % hydrocacbon có trong sáp. Phân tích bằng GC-MS để xác định thành phần và % các hợp chất hydrocacbon.

II.4 Phân tích GC- MS

a) Điều kiện sắc ký :

Cột BP-5 l=50 m, d= 0.32mm, ϕ= 0,25μm

Chương trình nhiệt

$$90^\circ \xrightarrow{10^\circ/1'} 300^\circ\ (25')$$

Inj= 260°C, P= 22 psi , Split 1μl

b) Điều kiện khối phổ

Ionization Mode EI+
Mode Fullscan FC 43 29- 550 amu
Interface 250°C
Source temp 200°C
Electron energy 70 eV
Current trap 150 μA.
Scan time 0,9 s Interscan time 0,1 s.

c) Định danh

Theo thư viện NIST & LIPTX (xem hình 1, 2)

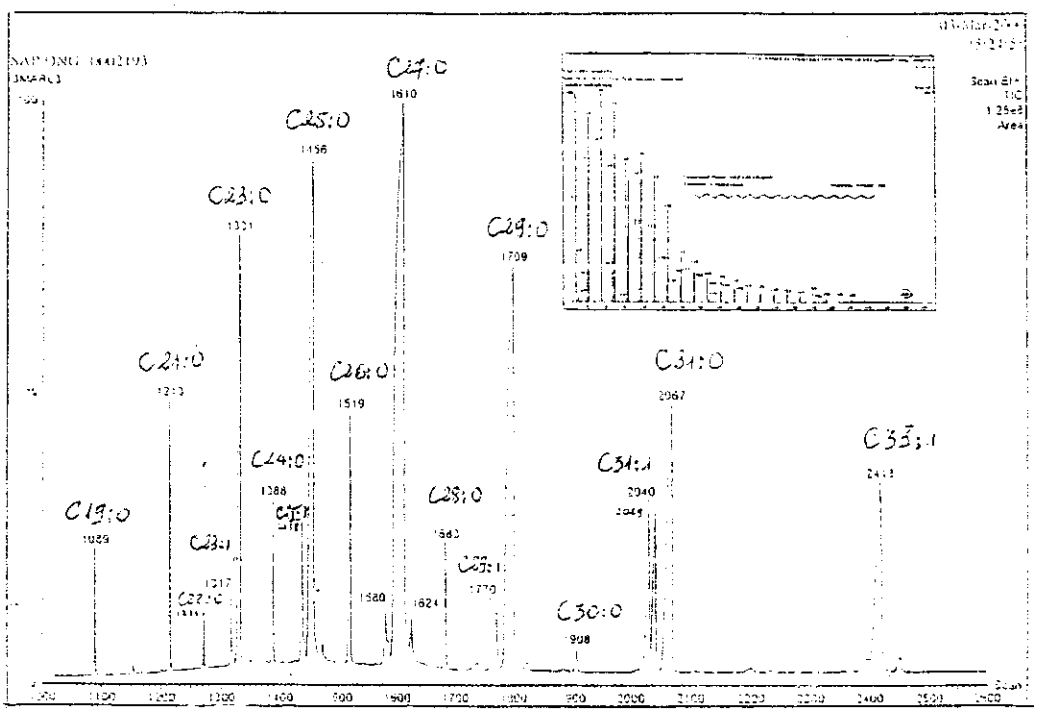
d) Tính tỷ lệ thành phần

Dựa trên diện tích (chấp nhận k=1 cho tất cả hydrocacbon) và từ đó tính % mỗi hydrocacbon trong sáp ong.

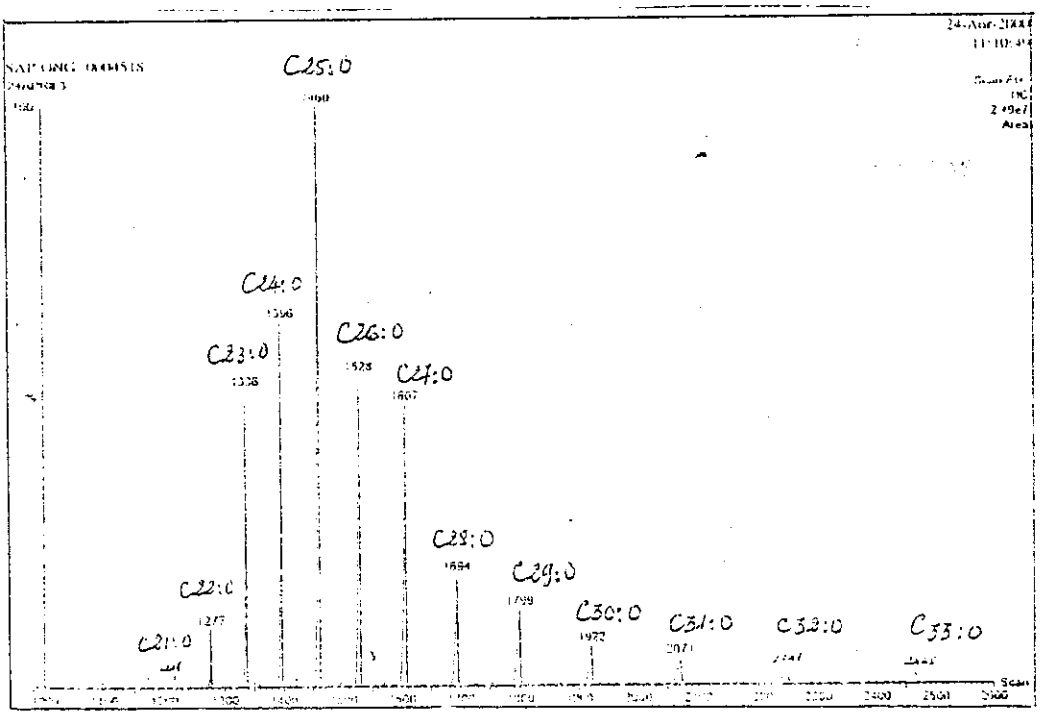
II.5-Kết quả và biện luận.

Sau đây là kết quả của 3 mẫu sáp ong của khách hàng, và so sánh với mẫu sáp ong "Apis Mellifica" theo tài liệu [2] (xem bảng 1) .

Qua kết quả 3 mẫu của khách hàng chúng ta nhận thấy hàm lượng tổng hydrocarbon của mẫu 1&2 nằm trong khoảng (10 – 17%) với hàm lượng C27:0 & C29:0 cao nhất phù hợp với mẫu chuẩn Apis Mellifica. Mẫu 3 với hàm lượng tổng hydrocacbon 74,55% quá lớn có thể kết luận là sáp ong giả.



Hình 1 : Sắc ký đồ mẫu sáp ong thật



Hình 2 : Sắc ký đồ mẫu sáp ong giả

Bảng 1: Thành phần hydrocacbon của sáp ong đã tinh luyện.(%w/w).

	Apis Mellifica	Mẫu 1 # 0002193		Mẫu 2 # 000741		Mẫu 3 # 0004518	
Tổng hydrocacbon	13 (10-17)	15.08		15.51		74.55	
Tổng parafin		12.65		14.03		74.55	
Thành phần của phân đoạn parafin với số lẻ C	% theo hydrocacbon	% theo hydrocacbon	% theo sáp ong	% theo hydrocacbon	% theo sáp ong	% theo hydrocacbon	% theo sáp ong
C19:0	0 - 1	1.12	0.17	-	-	-	-
C21:0	0 - 1	2.36	0.36	0.55	0.09	0.35	0.26
C23:0	2 - 4	6.33	0.96	3.12	0.48	9.27	6.91
C25:0	6 - 8	12.71	1.92	11.66	1.81	23.13	17.25
C27:0	24 - 32	28.63	4.32	48.96	7.59	15.41	11.49
C29:0	16 - 19	17.02	2.57	16.93	2.62	6.09	4.54
C31:0	13 - 19	8.84	1.33	6.46	1.01	2.66	1.98
C33:0	4 - 8	-	-	-	-	0.96	0.72
C35:0	1 - 2	-	-	-	-	-	-
T/p của phân đoạn parafin với số chẵn C							
C22:0	vết < 0.2	0.44	0.07	-	-	1.87	1.39
C24:0	vết < 0.2	1.36	0.21	0.26	0.04	12.92	9.63
C26:0	0 - 1	3.09	0.47	2.2	0.37	15.06	11.18
C28:0	0 - 1	1.42	0.21	1.47	0.22	7.12	5.31
C30:0	0 - 1	0.37	0.06	-	-	3.18	2.37
C32:0	vết < 0.2	-	-	-	-	2.03	1.52
C34:0	vết < 0.2	-	-	-	-	-	-
Thành phần Olefin							
C23:1	-	0.64	0.10	0.42	0.07	-	-
C25:1	-	1.49	0.22	0.47	0.07	-	-
C29:1	vết < 0.2	1.1	0.17	0.26	0.04	-	-
C31:1	4 - 6	5.88	0.89	2.84	0.43	-	-
C33:1	10 - 15	7.19	1.09	6.13	0.95	-	-

III- KẾT LUẬN

Với phương pháp xử lý mẫu như đã trình bày ở trên, áp dụng phương pháp GC-MS để định danh và tính tỷ lệ thành phần mẫu sáp ong đã cho kết quả có độ lặp lại tốt, đáp ứng yêu cầu của khách hàng để xuất khẩu sáp ong.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1.Masslab user guide. Masslab version 1.1

2.A. KARLESKIND . **Manuel des corps gras** .296-299.1992. TEC lavoisier Pháp.

PHÂN TÍCH CÁC TAXOID TỪ LÁ CÂY THÔNG ĐỎ *TAXUS WALLICHIANA ZUCC.* BẰNG LC-MS

NGUYỄN HỮU TOÀN PHAN, NGUYỄN THỊ DIỆU THUẦN
HOÀNG THỊ ĐỨC, NGUYỄN ĐÌNH TRUNG
Phân viện Sinh học tại Đà Lạt
NGUYỄN CÔNG HÀO
Viện Sinh học nhiệt đới

SUMMARY

By using LC-MS technique, we can determine and predict many derivatives of taxoid compounds based on databases. That is very important to find the way in order to extract them from the materials and elucidate their structures.

In this paper, we have found 10-deacetylbaccatin III, 19-hydroxybaccatin III, taxol and several derivatives of paclitaxel and cephalomannine from the needles of Taxus wallichiana Zucc.

PHẦN MỞ ĐẦU

Việc phân tích định tính các hợp chất taxoid trong các loài Thông đỏ (Taxaceae) hiện nay chủ yếu được tiến hành bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp (HPLC), dựa trên các chất chuẩn thu được trong quá trình chiết tách các hợp chất này. Do vậy phương pháp HPLC vẫn còn nhiều hạn chế trong việc xác định các hợp chất mà chúng ta không có mẫu chuẩn, cũng như các hợp chất mới. Do đó sử dụng phương pháp sắc ký lỏng kết hợp khối phổ (LC-MS) có thể dự đoán các hợp chất taxoid trong cây Thông đỏ vì hầu hết các hợp chất taxoid đều thuộc vào các nhóm: Baccatin I, Baccatin III, Baccatin VI, Paclitaxel, Taxine B, 2'-Deacetoxy-austrospicatine, Spicataxine, Taxinine, Taxinine E, Taxinine J, Taiwanxan, Taxagifine, 11(15→1)-Abeotaxane (Abeobaccatin VI, Brevifoliol, Abeo-1-hydroxy -2'-deacetoxyaustro-spicatine); 3,11-Cyclotaxane; 2(3→20)-Abeotaxane (TaxineA); 11(15→1), 11(10 →9)-Bisabeotaxane. Tính đến nay, từ các loài Thông đỏ, đã phân lập và xác minh cấu trúc của hơn 150 hợp chất taxoid thuộc các nhóm nay. Chính vì vậy khi sử dụng phương pháp sắc ký lỏng kết hợp khối phổ (LC-MS), chúng ta có thể dự đoán được các hợp chất taxoid trong thông đỏ.

Để hỗ trợ cho việc dự đoán các hợp chất taxoid, chúng tôi đã xây dựng một cơ sở dữ liệu của gần 150 hợp chất taxoid đã được công bố trên các tạp chí trong nước và nước ngoài, cũng như trên 1300 dẫn xuất có thể có của các nhóm hợp chất trên để tra cứu và dự đoán nhanh các hợp chất.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Sắc ký LC-MS

Cột Supelcosil LC 18-DB, đường kính 4.6 mm, chiều dài 5 cm, tốc độ thổi 3 µl/phút, áp suất cột 100-4000 psi, thời gian chạy 25 phút với hệ dung môi MeOH/ CH_3CN/H_2O = 20/39/41 + 1% HOAc.

Nguyên liệu

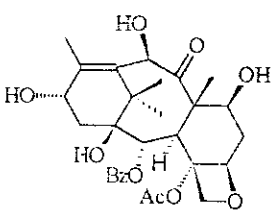
Lá Thông đỏ *Taxus Wallichiana Zucc.* được thu hái ở Lâm Đồng, xác định tên bởi Tiến sĩ Melvyn Shemluck. Tiêu bản được giữ tại Phân viện Sinh học tại Đà Lạt.

Phương pháp tiến hành

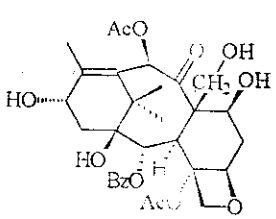
Lá thông đỏ thu hái được nghiền nhỏ và ngâm chiết với methanol hoặc ethanol, hợp nhất các dịch chiết và cô thu hồi dung môi ở nhiệt độ thấp, Loại lipid và chlorophyll bằng cách chiết với white spirit, sau đó dịch chiết được chiết lại với chloroform 3 lần để thu taxoid. Hợp nhất các dịch chiết chloroform, đuổi dung môi thu được cắn thô và tiến hành phân tích các taxoid bằng phương pháp LC-MS.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

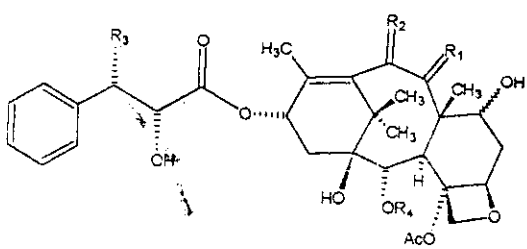
Theo kết quả phân tích LC-MS, đã cho thấy sự tồn tại của 10-Deacetylbaccatin III (I) (Mw=544) [527 (MH^+-H_2O), 509 (MH^+-$2H_2O$), 491 (MH^+-$3H_2O$), 402], 19-Hydroxybaccatin III (II) (Mw=602) [584 (MH^+-H_2O), 566 (MH^+-$2H_2O$), 543 (MH^+-OAc), 525 (MH^+-OAc-H_2O), 402, 342, 253], Taxol (III) (Mw=853) [794 (MH^+-AcOH), 776 (MH^+-AcOH-H_2O), 613, 569, 551, 509] và cho thấy sự tồn tại của các hợp chất có Mw=771, 755. Dựa trên khối phổ ghi nhận được, có thể thấy hợp chất có Mw=771 là hỗn hợp 3 đồng phân, nhưng khi thực hiện MS/MS trên ion 772 thu được các ion 712 do mất đi 60 (CH_3COOH) và 652 (mất thêm 60 tức là CH_3COOH) và chỉ có 2 đồng phân cho ra các ion 712 và 652 mà thôi, vậy ứng với hợp chất có Mw=771 có 2 đồng phân là diacetat và được dự đoán là dẫn xuất của cephalomannine (IV,V). Hợp chất có Mw=755 [714 (MH^+-C_2H_2O), 654 (MH^+-C_2H_2O-HOAc)], cũng là một dẫn xuất của paclitaxel (VI).



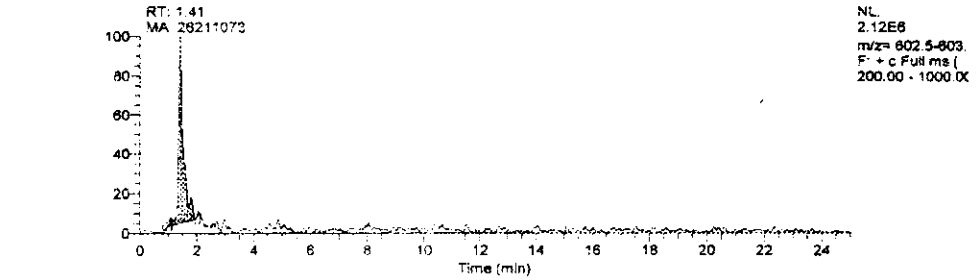
(I)

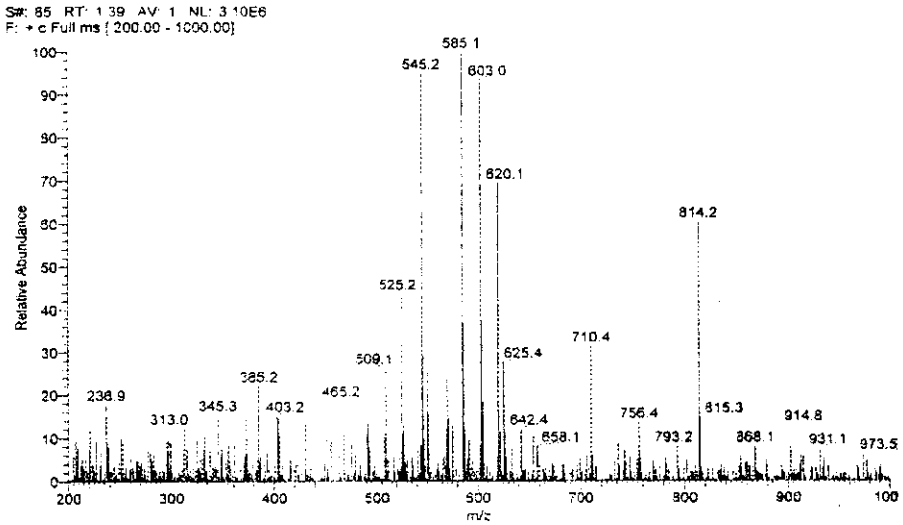


(II)

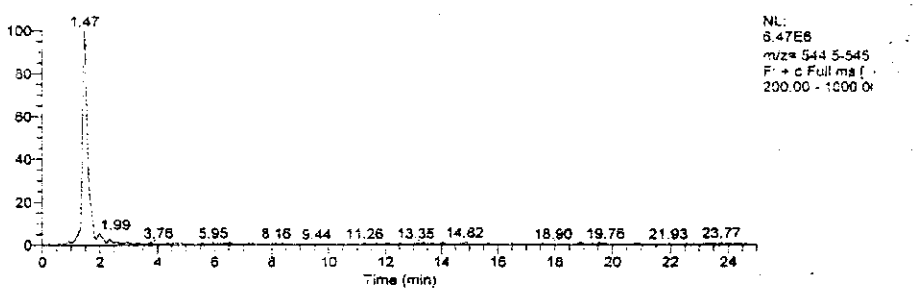


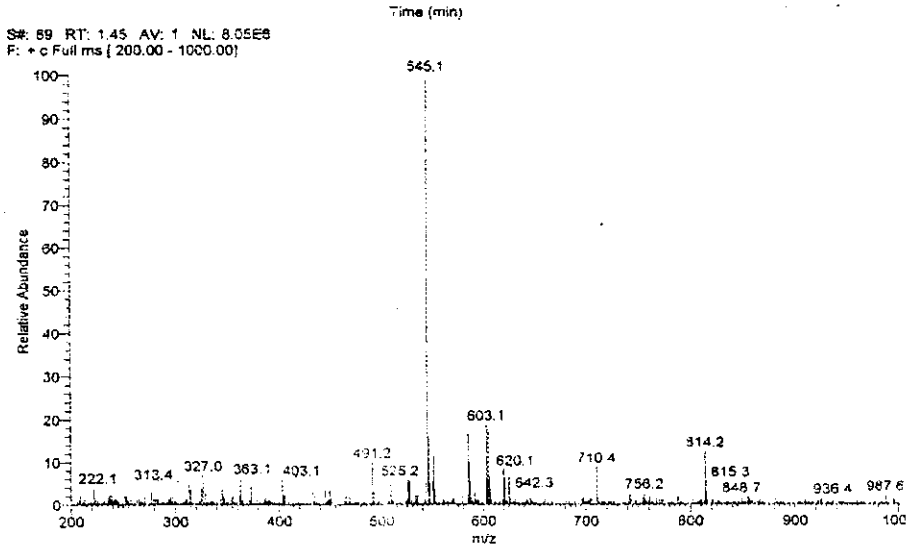
III	R_1=O	R_2=H,OAc	R_3=NHBz	R_4=Bz
IV	R_1=H,OH	R_2=H,OAc	R_3=$NHCOC_4H_7$	R_4=Ac
V	R_1=H,OAc	R_2=H,OH	R_3=$NHCOC_4H_7$	R_4=Ac
VI	R_1=O	R_2=O	R_3=$NCH_3COC_5H_{11}$	R_4=Ac


RT: 1.41
MA 26211073
NL
2.12E6
m/z= 602.5-603.
F: + c Full ms [
200.00 - 1000.00
Time (min)

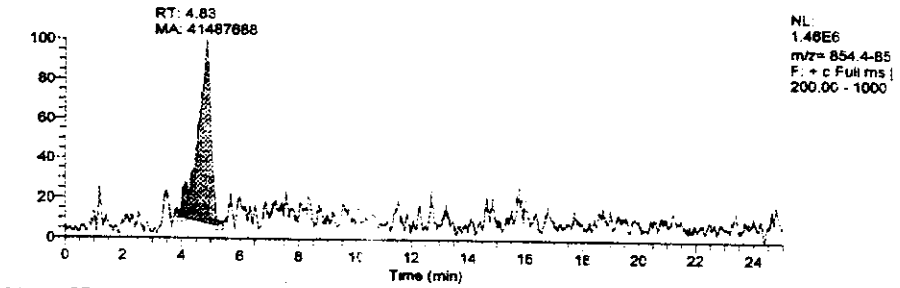

S#: 85 RT: 1.39 AV: 1 NL: 3.10E6
F: + c Full ms [200.00 - 1000.00]
Relative Abundance
m/z
585.1
545.2
603.0
620.1
814.2
525.2
710.4
625.4
509.1
385.2
465.2
238.9
345.3
403.2
313.0
642.4
658.1
756.4
793.2
815.3
868.1
914.8
931.1
973.5

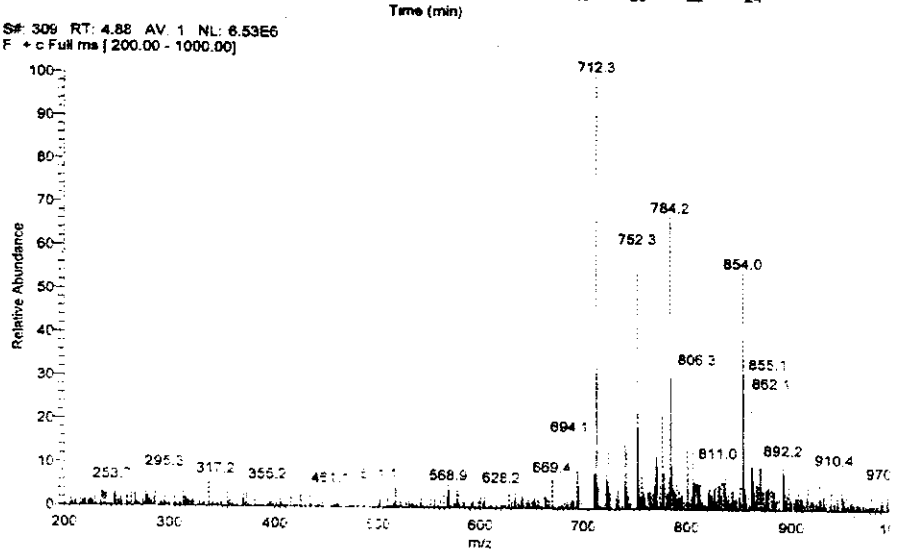
(II)


1.47
NL:
6.47E6
m/z= 544.5-545
F: + c Full ms [
200.00 - 1000.00
1.99
3.76
5.95
8.16
9.44
11.26
13.35
14.82
18.90
19.76
21.93
23.77
Time (min)

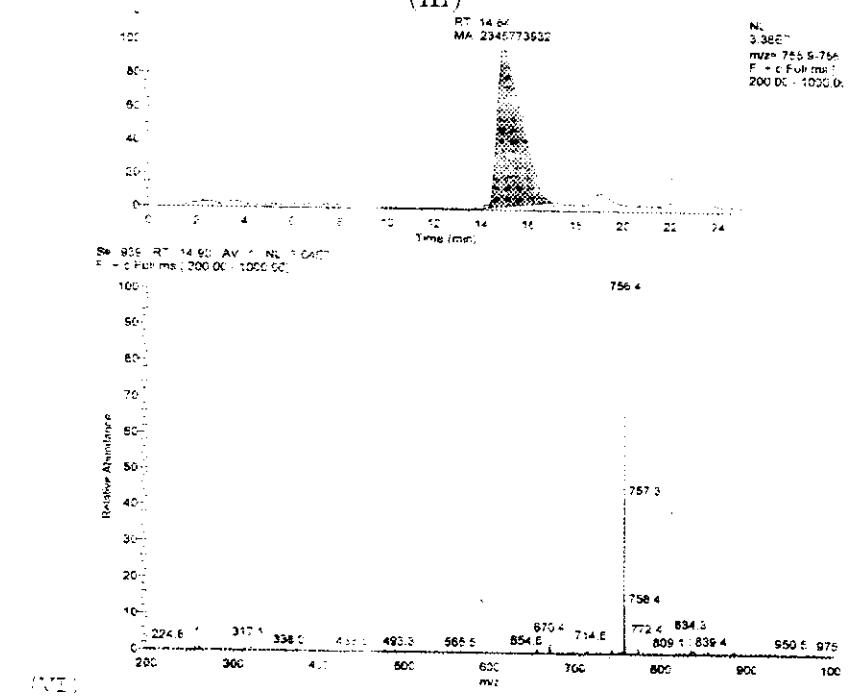

S#: 89 RT: 1.45 AV: 1 NL: 8.05E6
F: + c Full ms [200.00 - 1000.00]
Relative Abundance
m/z
545.1
603.1
314.2
620.1
710.4
491.2
525.2
642.3
815.3
222.1
313.4
327.0
363.1
403.1
756.2
848.7
936.4
987.6

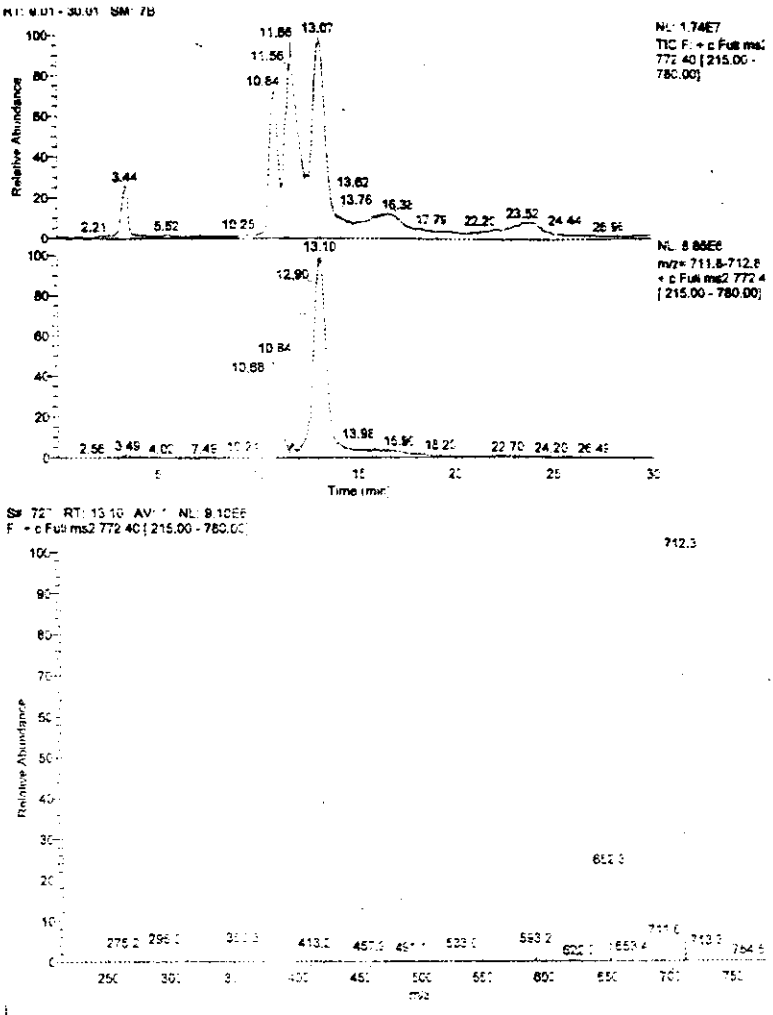
(I)


RT: 4.83
MA: 41487688
NL:
1.46E6
m/z= 854.4-85
F: + c Full ms [
200.00 - 1000
Time (min)


S#: 309 RT: 4.88 AV: 1 NL: 6.53E6
F: + c Full ms [200.00 - 1000.00]
Relative Abundance
m/z
712.3
784.2
752.3
854.0
806.3
855.1
862.1
694.1
811.0
892.2
910.4
970
669.4
628.2
568.9
356.2
317.2
295.3

(III)


RT: 14.6
MA: 2345773632
NL:
3.38E
m/z= 755.5-756
F: + c Full ms
200.00 - 1000.0
Time (min)
S#: 936 RT: 14.98 AV: 1 NL: 1.04E
F: + c Full ms [200.00 - 1000.00]
Relative Abundance
m/z
756.4
757.3
758.4
772.4
834.3
809.1
839.4
950.5
975
670.4
714.6
565.5
493.3
317.1
224.6



(IV, V)

KẾT LUẬN

Sử dụng phương pháp sắc ký lỏng kết hợp khối phổ (LC-MS) và cơ sở dữ liệu của các hợp chất taxoid đã biết, chúng ta có thể dự đoán các hợp chất mới cũng như xác định được các hợp chất taxoid đã biết. Điều này làm cơ sở cho quá trình chiết tách và xác minh cấu trúc sau này.

Lời cảm ơn: Công trình này được hoàn thành với sự giúp đỡ của Chương trình Nghiên cứu cơ bản.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Denis R. Lauren, Dwayne J. [illegible]sen, James A. Douglas, Journal of Chromatography A, 712 (1995), 303-30[illegible]
2. Koppaka V. Rao, Rajendra S. Bhakuni, John Juchum, Richard M. Davies, J. Liq. Chrom. & Rel. Technol., 19(3), 427-447 (1996)
3. Giovanni Appendino, Natural Product Reports (1995), 349-360
4. Nguyễn Hữu Toàn Phan, Ngu[illegible] Thị Diệu Thuân, Nguyễn Đình Trung, hoàng Thị Đức, Nguyễn Công Hào, M[illegible]ần Trì, Tạp chí Hóa học, T. 36, số 2, 76-78, 1998
5. Nguyễn Hữu Toàn Phan, Ngu[illegible] Thị Diệu Thuân, Nguyễn Đình Trung, hoàng Thị Đức, Nguyễn Công Hào, Ma [illegible]ần Trì, Tạp chí Hóa học, T. 36, số 4, 94-97, 1998

PHÂN TÍCH THIAMIN TRONG CÁM BẰNG PHƯƠNG PHÁP HPLC-ĐẦU DÒ HUỲNH QUANG
QUANTITATIVE ANALYSIS OF THIAMIN IN BRAND BY HPLC WITH FLUORESCENCE DETECTION

Huỳnh Thị Tuyết Hương, Nguyễn Thị Hồng Hiếu , Phạm Thi Ánh,
Chu Phạm Ngọc Sơn.
Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm,
02, Nguyễn Văn Thủ ,Quận 1.Tp. Hồ Chí Minh

Summary

Samples with Taka-diastase were incubated at 50°C for 3h. After oxidation of thiamin to thiochrome, sample extracts were purified by using a C_{18} Sep-pak cartridge. Final determination was performed rapidly and accurately by reversed-phase HPLC with fluorescence detector and column Accubond C_8 5µ x 25cm x 4mm.

Tóm tắt

Cám được ủ với men Taka-diastase ở 50°C trong 3 giờ, sau khi oxi hóa thiamin thành thiochrom, dịch trích được làm sạch bởi cột C_{18} Sep-pak cartridge. Bằng hệ thống sắc ký lỏng cao áp pha ngược với đầu dò huỳnh quang , với cột Accubond C_8 5µ x 25cm x 4mm, thiamin được định lượng nhanh chóng và chính xác.

I. GIỚI THIỆU

Thiamin là một vitamin tan trong nước, gồm có một vòng pyrimidine và nửa gốc thiazole được nối bởi cầu mêtylen (Merck Index,1989). Vitamin này rất cần thiết cho quá trình chuyển hóa năng lượng của protein, lipit, và carbohydrat. Cám là một nguồn tốt cung cấp thiamin cho thức ăn gia súc. Cho đến nay chưa có tài liệu nào định lượng thiamin trong cám.

Thiamin tồn tại trong thức ăn gia súc ở dạng Coenzym của nó hay dạng Thiamin pyrophosphat. Vitamin này cũng kết nối với protein. Do vậy axit và dung dịch enzym là cần thiết để tách Thiamin [1,2,3,4]. Rất nhiều phương pháp phân tích thiamin bằng sắc ký lỏng cao áp với cột C18 hay C8 với các pha động khác nhau [5,6,7,8] và được phân tích bằng đầu dò UV, nhưng đối với mẫu có hàm lượng thiamin thấp và có những thành phần khác với hàm lượng cao thì việc định lượng thiamin trong dịch trích rất khó, nhưng có thể giải quyết bằng cách chuyển hóa thiamin sang dạng thiochrome và định lượng bằng sắc ký lỏng cao áp với đầu dò huỳnh quang. Với đầu dò huỳnh quang có thể tăng độ nhạy và hiệu suất thu hồi , đồng thời làm giảm đi sự xuất hiện của các chất khác [9,10,11].

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

II.1. QUI TRÌNH THỰC NGHIỆM

* Thiết bị và điều kiện sắc ký lỏng :

Thiết bị gồm bơm sắc ký lỏng cao áp model LC-10Ai (Shimadzu) với đầu dò huỳnh quang model FP-920 (Jasco), cột Accubond C_8 5µ x 25cm x 4mm,thể tích bơm20µl, pha động là hỗn hợp 70% dung dịch đệm phosphat (pH 7.0) và 30% Acetonitril, tốc độ dòng : 0.7 ml/min, nhiệt độ cột là 35 °C. Bước sóng kích thích 384nm và bước sóng phát xạ 459nm.

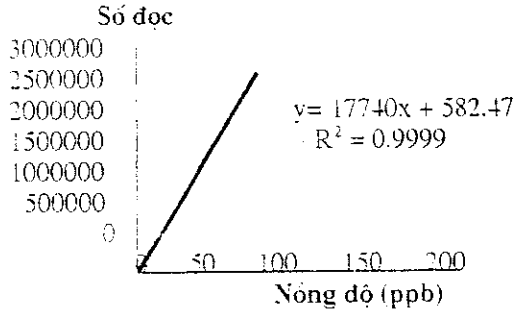
* Hóa chất gồm Thiamin hydrochloride (Sigma), Taka-diastase (Fluka), Acetonitril và Methanol (HPLC) và những hoá chất khác.

* Việc chuẩn bị mẫu, oxi hóa thiamin bằng dung dịch 1% $K_3Fe(CN)_6$ và làm sạch trên cột SPE C_{18} Sep-Pak (Waters) được thực hiện như theo tài liệu của VALLS và đồng nghiệp [12]về định lượng thiamin trong xúc xích. Pha động như trên cho sắc ký đồ tốt nhất.

* Chuẩn bị dung dịch chuẩn: Cân chuẩn và định mức bằng dung dịch HCl 0.1N, lưu trữ trong tối và giữ lạnh. Từ đây pha dung dịch làm việc mỗi ngày và được xử lý như mẫu ở trên.

II.2. KẾT QUẢ

II.2. 1 : Dựng đường chuẩn cho thiamin



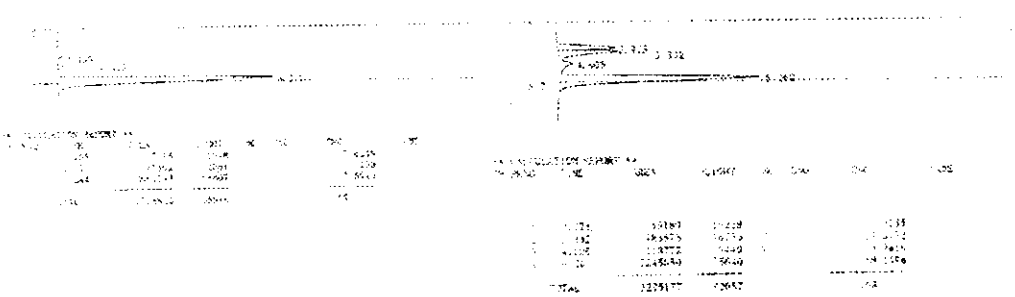
II.2. 2 :Hiệu suất thu hồi

Hiệu suất thu hồi của phương pháp này được kiểm tra bằng cách thêm những lượng khác nhau của thiamin chuẩn vào hai mẫu đại diện trước khi trích (*bảng2*)

Mẫu cám có chứa thiamin (mg/100g)	*Lượng thiamin thêm vào (mg/100g)*	*Lượng thiamin sau khi phân tích (mg/100g)*	*Số lần thực nghiệm*	*RSD (%)*	*Hiệu suất thu hồi (%)*
2,09 ± 0,07	0,176	2,26 ± 0,06	4	1,6	96,6
3,27 ± 0,09	0,260	3,52 ± 0,08	4	1,4	96,2

* Sắc ký đồ chuẩn và mẫu (*hình 1 và 2*)

Hình 1 *Hình2*



II.2.3 : Kết quả đo trên một số mẫu cám trên thị trường

Tên mẫu	*Số lần thực nghiệm*	*RSD (%)*	*Hàm lượng Thiamin (mg/100g)*
Cám 1	4	2.3	**1.41 ± 0.05**
Cám 2	4	1,9	**0.97 ± 0.03**
Cám 3	4	1.7	**3,27 ± 0,09**
Cám 4	4	3,1	**1.27 ± 0.07**
Cám 5	6	3.1	**2.09 ± 0.07**
Cám 9	4	1.4	**2.46 ± 0.06**

III. KẾT LUẬN

Tóm lại, với phương pháp sắc ký lỏng cao áp cho phép tách chiết và định lượng thiamin trong cám một cách nhanh và chính xác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A.BOGNAR. *Determination of vitamin B1 in food by high performance liquid chromatography and postcolumn derivatization*. **Fresenius J.Anal.Chem.**, 343, 155-156 (1992).

[2]V.OLLILAINEN,L.VAHTERISTO,A.UUSI-RAURA,P.VARO, J.HUTTUNEN P.KOIVISTOINEN. *The HPLC determination of total thiamin (Vitamin B1) in foods*. **J. Food Compos. Anal.**, 6, 152-165 (1993).

[3] M. HAEGG. *Effect of various commercially available enzymes in the liquid chromatographic determination with external standardization of thiamin and riboflavin in foods*. **J. AOAC Int.** 77, 681-686 (1994).

[4] C.Y.W. ANG, F. MOSELEY. *Determination of thiamin and riboflavin in meat and meat products by high pressure liquid chromatography*. **J. Agric. Food Chem.**, 28,483-486(1980).

[5] A.BOGNAR. *Bestimmung von Riboflavin und Thiamin in Lebensmittein mit Hilfe der Hochdruck-Flussigkeits-Chromatographie(HPLC)*. **Dtsch. Lebensm.-Rundsch.**,77,431-436 (1981).

[6] A.BAUER; U.STEGER; P.WALLNOEFER.*Thiamingehalt von Grunkern in Abhangigkeit von der Art der Kuchentechnischen Verarbeitung*. **Dtsch. Lebensm-Rundsch.**,87,180-182 (1991).

[7] J. FELLMAN, W. ARTZ, P.TASSINARI, C. COLE, J. AUGUSTIN. *Simultaneous determination of thiamin and riboflavin in selected foods by high-performance liquid chromatography*. **J. Food Sci.**, 47, 2048-2050 (1982).

[8] P.FINGLAS, M. FAULKS. *Critical review of HPLC methods for the determination of thiamin , riboflavin and niacin in foods* . **J. Micronutr. Anal.**, 3, 251-283 (1987).

[9] B.AYI, D.YUHAS, K.MOFFETT, D.JOYCE, N.DEANGELIS, *Liquid chromatographic determination of thiamin in infant formula products by using ultraviolet detection*, **J.Assoc. Off. Anal. Chem.**,68,1087-1092 (1985).
[10] A.BAILEY, P.FINGLAS . *A normal phase high performance liquid chromatographic method for the determination of thiamin in blood and tissue samples*, **J. Micronutr.Anal.**, 7, 147-157 (1990).
[11] T.K.BASU; J.W.T. DICKERSON, *Thiamin (vitamin B_1) . In Vitamins in Human Health and Disease*; CAB International, U.K.; chapter 2,11-27 (1996).
[12] F. VALLS, M. A. CHECA, M.A. FERNANDEZ-MUINO, M.TERESA SANCHO, **J.Agric. Food Chem.**, 47, 170 - 173 (1999).

PHÂN TÍCH ĐỒNG THỜI NHIỀU VITAMIN TRONG DƯỢC PHẨM BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG HIỆU NĂNG CAO.

SIMULTANEOUS ASSAY OF VITAMINS IN MULTI-VITAMIN PREPARATIONS BY HPLC

Thái Phan Quỳnh Như và Cộng sự
Phòng Hoá lý 1, Viện Kiểm nghiệm

Summary:

Many multivitamin products (domestically produced and exported from different countries) are available in market, but there are no official methods of analysis for controlling this type. Thus, six applicable HPLC procedures for simultaneous assay of vitamins and suitable techniques of sample treatments for different dosage forms were developed and introduced. These procedures are of reversed phase mode, using C18 column(one procedure for simultaneous assay: B_1, B_2, B_6, B_{12}, C and PP; other one for simultanneous assay: A, D and E), have become a good and effective analytical tool to control and supervise this kind of drug in the market. Beside, these HPLC procedures have been also used by many pharmaceutical manufacturers as specified analytical methods for their products. Some of these procedures had been approved for 5 monographies in Vietnamese Pharmacopoeia III.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ.

Trong khoảng 10 năm gần đây, để đáp ứng nhu cầu phòng và chữa bệnh, nhờ sự phát triển của kỹ thuật bào chế, các loại thuốc hỗn hợp vitamin ngày càng được sản xuất, sử dụng rộng rãi ở nước ta cũng như trên thế giới. Theo thống kê chưa đầy đủ của Viện kiểm nghiệm, hiện nay có trên 125 chế phẩm hỗn hợp vitamin (cả nội và ngoại nhập) đang lưu hành, gồm từ loại đơn giản có 3 vitamin: B$_1$, B$_6$, B$_{12}$, đến loại nhiều vitamin tan trong nước: B$_1$, B$_2$, B$_6$, B$_{12}$, C, PP; đến loại phức tạp có cả vitamin tan trong dầu: A, D, E và các acid amin, các nguyên tố vi lượng. Để nâng cao khả năng quản lý chất lượng các loại thuốc này không thể dựa vào các phương pháp cổ điển vì phải chiết tách rất phức tạp, mất nhiều thời gian và tốn kém, nhiều khi kết quả kém chính xác hoặc không định lượng được. Trong 9 năm qua (1992 ÷2000) chúng tôi tiến hành nghiên cứu xây dựng được 6 qui trình mới phân tích bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao. Trong đó có 2 qui trình cơ bản định lượng đồng thời 6 vitamin tan trong nước và đồng thời 3 vitamin tan trong dầu, cho phép định lượng nhanh và chính xác các vitamin trong tất cả các loại thuốc đa thành phần chứa vitamin kể trên.

2. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU.

2.1. Các chương trình sắc ký.

Nghiên cứu trong điều kiện hiện có của Viện kiểm nghiệm: Chúng tôi đã tìm ra các qui trình sắc ký pha đảo sử dụng loại cột thông dụng là Lichrosorb RP18 (250

× 4mm; 5µm hoặc 10µm) với chương trình đẳng dòng và detector UV với các điều kiện khác nhau ghi tóm tắt trong bảng 1.

Bảng 1: Các điều kiện sắc ký lỏng khác nhau định lượng vitamin.

Stt	Các vitamin định lượng đồng thời	Dung môi động	Detector
1	B_1, B_2, B_6, C, PP, B_{12}	Acetonitril + Methanol + Nước (50 + 100 + 850), thêm CH_3COOH 15ml, Diethylamin 2,5ml và Natriheptansulfonat 1,1g	280nm riêng B_{12}: 361nm
2	B_5 (Calcipanthotenat, Panthenol)	DMI: Nước + H_3PO_4 98% (100 + 1) DMII: Nước + Acetonitril + H_3PO_4 98% (970 + 30 + 1)	210nm
3	A (Retinol)	Methanol + Nước (900 + 100)	330nm
4	A (Palmitat) E (Acetat)	Methanol + Ethylacetat + Nước (900 + 60 + 40)	284nm
5	E (Acetat) D_2 hoặc D_3	Methanol + Nước + Acetonil + Ethylacetat (400 + 200 + 200 + 200)	265nm
6	A (Palmitat) E (Acetat) D_2 hoặc D_3	Methanol + Ethylacetat + Nước (900 + 70 + 30)	265nm

2.2. Các phương pháp sử lý mẫu trước khi đo HPLC.

Vì các thuốc hỗn hợp vitamin rất khác nhau về thành phần và hàm lượng các vitamin, đa dạng về bào chế nên cách sử lý mẫu cũng phải có các kỹ thuật khác nhau phù hợp với mỗi loại. Sau đây là các cách sử lý mẫu chúng tôi đã xây dựng được:

2.2.1. Mẫu thử:

Nếu là mẫu thuốc tiêm hoặc siro thì pha thẳng với dung môi.

Nếu là viên nang mềm thì loại bỏ vỏ bao, làm đều, thu được "bột viên".

Nếu là viên nén, viên bao, caplet, viên sủi, nang cứng . . . thì loại bỏ vỏ bao rồi nghiền thành bột mịn sẽ thu được "bột viên".

Sử lý tiếp với các cách khác nhau ghi trong bảng 2.

Bảng 2: Các cách sử lý mẫu trước khi đo HPLC.

Dạng bào chế / Chiết đồng thời các vitamin	Viên nén, viên bao, caplet, nang cứng, viên sủi	nang mềm	siro, thuốc tiêm
B_1 + B_2 + B_6 + C + PP	Bột viên + CH_3COOH 1% → lắc siêu âm 10 phút → lọc.	Bột viên + N hexan → chiết với CH_3COOH 1% → lọc.	Pha loãng bằng CH_3COOH 1%
B_{12}	Bột viên + nước cất→ lắc siêu âm 10 phút → lọc	Bột viên + N hexan → chiết với nước cất → lọc.	Pha loãng bằng nước cất

B_5 (Calcipantothenat Panthenol)	Bột viên + dung môi động → lắc siêu âm 10 phút → lọc	Bột viên + N hexan → chiết bằng dung môi động→ lọc.	Pha loãng bằng dung môi động
A hoặc A + E	* Chiết thắng: Bột viên thấm ướt bằng Ethyl acetat → thêm cồn tuyệt đối → lắc siêu âm 10 phút → lọc.	Pha loãng bằng cồn tuyệt đối→ lọc	
	* Xà phòng hoá: Chế phẩm (nếu là bột viên có vỉ nang thì phải thấm ướt bằng nước và làm nóng trên cách thuỷ 5 phút) → thêm 30ml cồn tuyệt đối + 5ml KOH 50% + 0.1g BHT → Hồi lưu cách thuỷ sôi 30 phút → làm nguội nhanh → trung tính bằng CH_3COOH với chỉ thị phenoiphtalein → pha loãng bằng Methanol → lọc		
A + D + E	Xà phòng hoá như trên cho đến đoạn: làm nguội nhanh → Thêm 30ml nước → chiết bằng Diethyl ether → Rửa lớp ether bằng nước → bay hơi ether → hoà cắn trong Methanol → lọc.		

2.2.2. Mẫu chuẩn:

Từ các chất chuẩn vitamin tính và pha để thu được dung dịch chuẩn hỗn hợp có thành phần và nồng độ các vitamin giống dung dịch thử và phải nằm trong khoảng tuyến tính đã khảo sát.

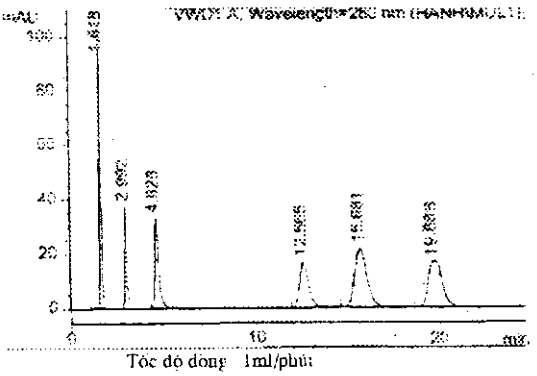
2.3. Các kết quả khảo sát:

Các qui trình mới đã được khảo sát thống kê các điều kiện đảm bảo độ chính xác và tin cậy của phương pháp định lượng nhiều vitamin. Kết quả tóm tắt trong bảng 3.

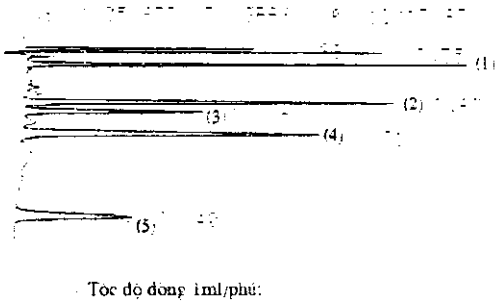
Bảng 3: Các kết quả khảo sát.

Tính thống kê / Vitamin	Khoảng tuyến tính (µg/ml)	Hệ số tuyến tính	Phương trình hồi qui	Sai số tương đối	Độ đúng
B_1	20 ÷ 210	1.0005	y = 2.25x - 2.5	1.84	99.2
B_2	20 ÷ 120	0.9992	y = 3.66x - 0.7	1.40	102.4
B_5	262 ÷ 7540	0.9997	y = 515.15x - 15.92	0.75	101.2
B_6	8 ÷ 93	0.9998	y = 5.3x - 0.3	0.8	99.0
B_{12}	10 ÷ 50	0.9998	y = 1.46x - 0.7	0.8	99.0
C	80 ÷ 1700	0.9999	y = 1.88x - 3.6	0.41	99.1
PP	51 ÷ 486	0.9990	y = 0.438x - 0.1	1.83	98.0
A	UI/ml 20 ÷ 2000	0.9980	y = 8501.3x + 4.81	1.52	98.5
D	50 ÷ 2000	0.9960	y = 1.25x + 0.10	2.7	98.0
E	50 ÷ 1000	0,9990	y = 4606.16x + 0.01	1.12	99.5

Các sắc ký đồ điển hình



Hình 1: Sắc ký đồ các vitamin tan trong nước, ghi trên máy HP 1100.
(1)-Vitamin C (t_R=1.6ph); (2)-Vitamin PHươNG PHáP (t_R=3.0ph); (3)-Vitamin B_6 (t_R=4.6ph); (4)-Vitamin B_1 (t_R=12.6ph); (5)-VitaminB_2 (t_R=15.7ph); (6)-Vitamin B_{12} (t_R=19.7ph).



Hình 2: Sắc ký đồ các vitamin tan trong dầu, ghi trên máy Merk Hitachi 655A-12
(1)-Retinol (t_R=4.2ph); (2)-Vitamin D_2 (t_R=9.8ph); (3)-Tocoferol (t_R=11.2ph); (4)Vitamin E acetat (t_R=14.3ph); (5)-Vitamin A- palmitat (t_R=26.4ph).

3. KẾT LUẬN:

Các qui trình phân tích bằng HPLC trên đây đã được xây dựng với độ chính xác và tin cậy cao, tiến hành đơn giản và nhanh chóng. Trong 8 năm qua chúng đã được áp dụng phân tích và kiểm nghiệm trên 500 mẫu thuốc hỗn hợp vitamin, tiết kiệm được nhiều công lao động và dung môi hoá chất. Tiêu chuẩn hoá khoảng 200 mẫu chế phẩm thuốc sản xuất trong nước đáp ứng nhu cầu phòng chữa bệnh, dần thay thế các thuốc ngoại nhập đắt tiền. Dự thảo 5 chuyên luận cho DĐVN III, góp phần làm tăng tính hiện đại của tiêu chuẩn Quốc gia. Viết 9 thông tin khoa học cho "Tạp chí dược học" và "Thông báo kiểm nghiệm". Công trình nghiên cứu này đã được Bộ y tế nghiệm thu đề tài cấp Bộ. Các phương pháp phân tích đã trở thành qui trình kỹ thuật thường qui không có trong dược điển, giúp cho chúng tôi kiểm tra định tính và định lượng được hầu hết các thuốc hỗn hợp vitamin (các thuốc Trivit B, B-C complex, Hydrosol multivitamin, Pharmaton, Moriamin, Homtamin, Plusssz...) nâng cao khả năng quản lý chất lượng thuốc trên thị trường, phát hiện ra các thuốc giả, thuốc kém chất lượng để Bộ y tế cấm lưu hành.

TÀI LIỆU THAM KHẢO.

1- Các dược điển: Mỹ 21(1985); Mỹ 23 (1995); Anh 1993.
2- Klarke's isolation and identification of drug - 2nd edition 1986.
3- Chromatographic science series Vol.9: GLC and HPLC determination of Therapeutic agents - edited by Kiyoshi Tsuji. Marcel Dekker, Inc. . New York and Basel.
4- Pernando S.M. Murphy P.A Analytical abstract Vol 53: No.6: b A 150: 1991.
5- R.C. Williams, F.A. Schmit, and R.A. Henry, J. Chromatogr.Sci., 10. 494.
6- Liquid Chromatography Application No.1. Chromatronix, Berkeley, California. 1972.
7- K. Tartivita, J.P. Sciavello and B.C Rudy J.Pharm. Sci, 65, 7 (1996).

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ROTENONE TRONG CÂY *DERRIS ELLIPTICA* BENTH.

Phan Phước Hiền[1], Nguyễn Công Hào[2], Mai Đình Trị[2]

1. MỞ ĐẦU.

Rotenon là một hoạt chất thứ cấp quan trọng thuộc nhóm isoflavonoid đã được sử dụng làm chất độc diệt cá ở Malaya (1747) và nam Mỹ (1725) nhưng sử dụng làm thuốc trừ sâu thì chỉ mới non 100 năm nay [1]. Từ đầu năm 1848, Oxley cho rằng "tuba root" có khả năng trừ các loài sâu róm cắn lá. Lần đầu tiên nó được E. Geoffrey tách chiết ra từ cây Derris năm 1892 [2,3]. Đến năm 1911, Lenz đã phát hiện một tinh thể từ cây *Derris elliptica* ở New Guinea gọi là derrin. Đến năm 1912 Nagai đã cô lập được nó từ cây *Derris chinensis* mà dân bản xứ gọi là roten và ông đặt tên là rotenon [3]. Cũng trong năm này dịch chiết rotenon đã được chính thức sử dụng làm thuốc trừ sâu và đã được cấp bằng sáng chế ở Anh [1]. Sau đó 20, năm 1932 E.D. La Forge và ba nhà khoa học ở các phòng thí nghiệm khác nhau trong cùng một thời điểm đã thiết lập cấu trúc đầy đủ của hoạt chất này [2,3].

Gần 100 năm qua đã có nhiều nghiên cứu về phương pháp tách chiết, phân tích rotenon làm cơ sở cho các nghiên cứu các đặc tính hóa lý, tổng hợp hóa học và sinh tổng hợp hoạt chất này. Tuy nhiên cho đến nay các thành tựu này gần như chưa được ứng dụng tại Việt nam. Do vậy, để nghiên cứu các đặc điểm sinh hóa học, xác định các điều kiện sinh trưởng và phát triển thích hợp cho cây Derris ở ĐBSCL chúng tôi đã nghiên cứu áp dụng các phương pháp phân tích xác định rotenon sau đây.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.

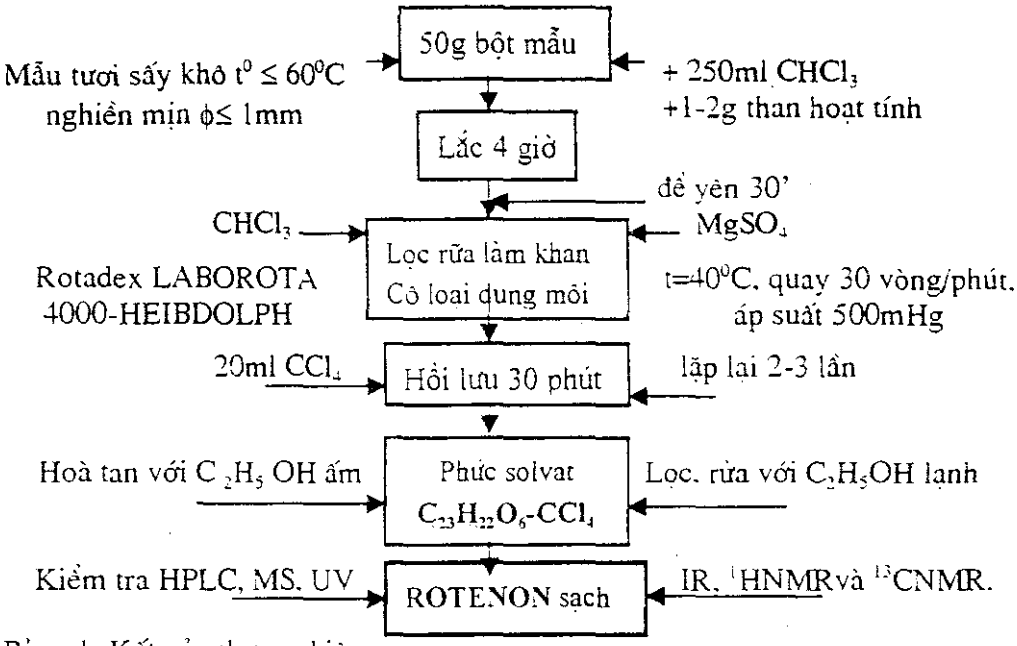
- Nghiên cứu lý thuyết các phương pháp trong các C.A và B.A từ giữa thế kỷ 20 đến nay, qua đó lựa chọn những phương pháp khả thi trong điều kiện hiện có ở Việt Nam. Thử nghiệm và so sánh các kết quả phân tích của các tác giả trước nếu có, bổ sung hoặc thay đổi một số giải pháp thực nghiệm.
- Trên cùng một chỉ tiêu của mẫu thử tiến hành từ 2 đến 3 phương pháp để so sánh và xác định mức độ chính xác của chúng. Đối tượng phân tích là cây thuốc cá *Derris elliptica* Benth ở ĐBSCL. Các loại hóa chất, dụng cụ, thiết bị đều được sử dụng của các hãng sản xuất đạt chuẩn quốc tế như Merck, Hewlett Parkard... Số liệu được thu thập, xử lý theo các phương pháp thống kê phân tích thực nghiệm [7].

3. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN.

3.1. Phương pháp kết tinh -xác định trọng lượng theo D.C. Beach [1,4].

3.1.1. Sơ đồ các bước tiến hành.

Theo sơ đồ dưới đây, dịch phức solvat: $C_{23}H_{22}O_6$-CCl_4 được để trong tủ lạnh qua đêm. Sau đó đem lọc ta sẽ có phức $C_{23}H_{22}O_6$-CCl_4 thô. Hòa tan phức thô này bằng etanol tinh khiết nóng ở nhiệt độ $\leq 60^0$C, rồi lại lọc và rửa bằng etanol lạnh ở nhiệt độ $\leq 10^0$C, ta sẽ có phức $C_{23}H_{22}O_6$-CCl_4 sạch. Trọng lượng rotenon tinh khiết được tính bằng 71,9% trọng lượng phức $C_{23}H_{22}O_6$-CCl_4 sạch đã được sấy khô qua đêm trong tủ ấm $\leq 60^0$C [1,4]. Để có rotenon tinh khiết cao, công đoạn hòa tan lọc và rửa bằng etanol phải được lặp lại 2-3 lần.



Bảng 1. Kết qủa thực nghiệm

Chỉ tiêu	Phức solvat $C_{23}H_{22}O_6$-CCl_4(g)	Rotenon sạch lý thuyết (g)	Rotenon sạch thực tế (g)
Lõi Rễ	7,18 ±0,05 (14,35%)	5,16±0,05 (10,32%)	1,92 ±0,05 (3,81%)
Vỏ Rễ	3,27 ±0,05 (6,53%)	2,35±0,05 (4,71%)	1,13 ±0,05(2,26%)

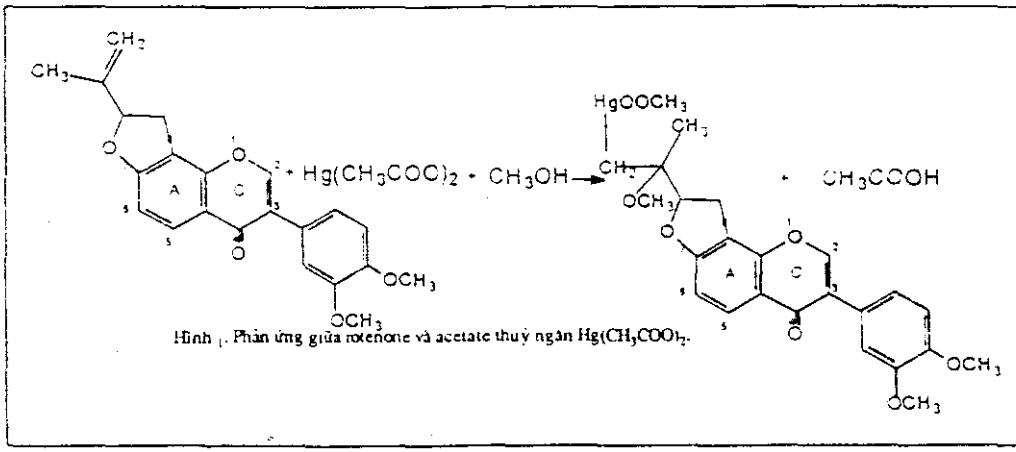
3.2. Phương pháp so màu theo MEYER [8,9]:

3.2.1. Các bước tiến hành: Cân chính xác 100mg bột mẫu khô như trên cho vào ống nghiệm có nắp đậy có sẵn 10ml aceton và 2-5mg than hoạt tính. (Đối với các mẫu thân, lá tươi trước khi đem sấy phải sử lý tách clorophyl bằng cách ngâm và lắc từ 1,5 - 2 giờ trong etanol). Lắc hỗn hợp mẫu thử - dung môi trong 2-3 giờ. Để yên 10 đến 15 phút, lọc thu 4ml dung dịch, chia làm hai mẫu, mỗi mẫu 2ml. Thêm vào mỗi mẫu 2ml dung dịch A, để yên 5 phút, cho thêm 5ml dung dịch B, dịch chiết trong ống nghiệm sẽ chuyển sang màu hồng. Để yên 10 đến 15 phút, lọc và đo trên máy $NOVA_2$ 300-900 hoặc UV-VIS 190-1100 của HEWLET PACKARD ở bước sóng 540 nm. Hàm lượng rotenon được tính bằng mg trên 1ml dung dịch, suy ra % rotenon trên 100mg chất khô .

3.2.2. Thuốc thử: Dung dịch A: 1ml KOH 40% + 7ml $NaNO_2$ 0,1% trong etanol; *Dung dịch B*: H_2SO_4 5%

3. Phương pháp chuẩn độ thể tích theo Irwin Hornstein [4].

3.1. Nguyên tắc: Hàm lượng rotenon được xác định bằng cách dựa trên phản ứng của rotenon với dung dịch acetat thủy ngân - methanol như sau :



Hình 1. Phản ứng giữa rotenone và acetate thuỷ ngân $Hg(CH_3COO)_2$.

- Nối đôi isopropenyl trong phân tử rotenon tác dụng rất mạnh với acetat thủy ngân có sự hiện diện của metanol phóng thích acid acetic. Cứ 1 phân tử gam rotenon sẽ tạo ra một phân tử gam acid acetic tương ứng. Dùng NaOH 0,1N để trung hòa lượng acid acetic, từ đó suy ra lượng rotenon tương ứng.

3.2. Các bước tiến hành: Cân 1g mẫu đã được sử lý theo phương pháp D.C. Beach để tạo phức solvat: $C_{23}H_{22}O_6$-CCl_4, rồi tiếp tục như sau:

1. Phức $C_{23}H_{22}O_6$-CCl_4 được hòa tan với 20ml $C_2H_2Cl_2$, 25 phút sau cho tác dụng với chính xác 20 ml $Hg(CH_3COO)_2$ đã pha như dưới đây.
2. Để yên ở nhiệt độ phòng 30 phút rồi thêm 40ml NaCl 35% và 1ml phenolphtalein 1%.
3. Trung hòa dung dịch bằng NaOH 0,1N cho đến lúc xuất hiện màu hồng nhạt.
4. Mẫu trắng cũng được thực hiện tương tự.

-Tính toán: V_{NaOH}(rotenone)=V_{NaOH} (mẫu thử)-V_{NaOH} (mẫu *trắng*)*(ml)*

Cứ mỗi ml NaOH 0,1N sẽ tương ứng với 39,4mg rotenone.

- *Thuốc thử:*

+ Cân chính xác 50g $Hg(CH_3COO)_2$ cho vào 500ml dung dịch metanol, thêm 0,2 ml acid acetic băng, rồi pha loãng với metanol đến 750ml, lọc.

+ NaOH 0,1 N; NaCl 35% trong etylene dichorua ($C_2H_2Cl_2$).

+ Chỉ thị phenolphtalein 1% trong etanol.

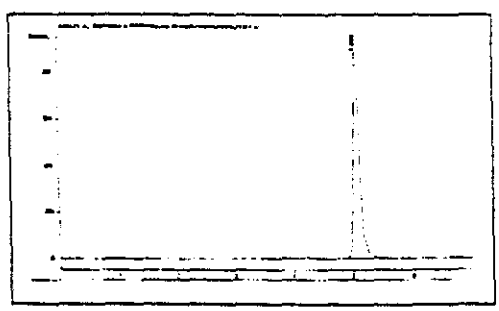
Bảng 2: Kết qủa thực nghiệm các phương pháp khác nhau.

Các bộ phận cây	Chuẩn độ Irwin Hornstein	Quang phổ UV-VIS 190-1100	Đo trọng lượng D.C. Beach
- Lá non (*)	0,78± (0,01)	0,39± (0,1)	0,54± (0,05)
- Lá già (*)	1,75± (0,01)	0,77± (0,1)	1,21± (0,05)
- Thân	2,21± (0,01)	1,74± (0,1)	1,91± (0,05)
- Lõi rễ	9,94± (0,01)	11,96± (0,1)	10,32± (0,05)
- Vỏ rễ	5,56± (0,01)	5,80± (0,1)	4,71± (0,05)

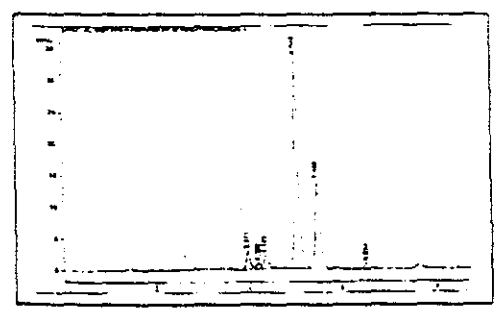
3.4. Phương pháp sắc ký lỏng cao áp pha ngược RP-HPLC.

3.4.1. Các bước tiến hành: Bước chuẩn bị mẫu tương tự như phương pháp chuẩn độ nhưng sau khi có kiệt dung môi, cho vào cặn mẫu 5ml CH_3CN, lắc 5 phút, lọc qua màng lọc đặc biệt đường kính ≤ 0,47mm, lỗ lọc φ = 0,45µm (*Milispore filter corporation Bedford Mass USA*). Cho vào bình mẫu chuyên dụng 1-2 ml dịch mẫu. Bơm mẫu 1-10µl qua cột RP-18 trên máy HP1090 Series II. Rotenon tinh thể được cân chính xác 2,0:1,0:0,5:0,250mg...và cũng thực hiện như các bước của mẫu thử để xây dựng đường chuẩn.

3.4.2. Kết qủa thực nghiệm.

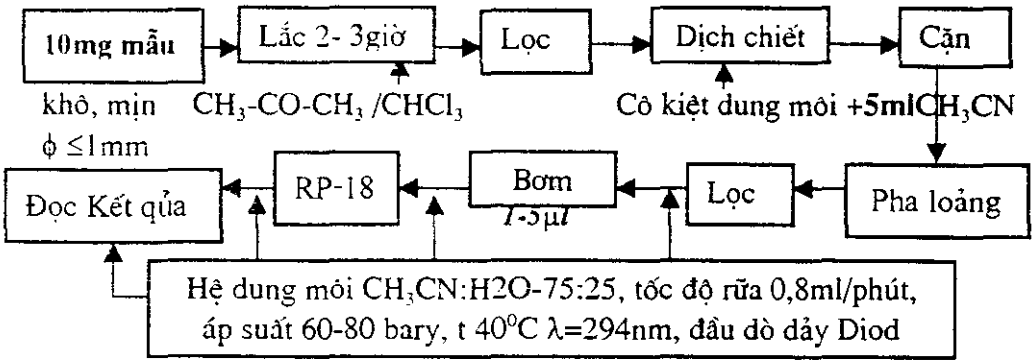


Hình4. Sắc đồ rotenone kết tinh theo D.C.Beach



Hình5. Rotenone và các rotenoid trong rễ cây Derris

3.4.2. Quy trình phân tích rotenone bằng HP 1090 SERIES II.



Bảng 3. Kết qủa phân tích phenylalanine, methionine và rotenone bằng HPLC.

Các bộ phận cây	methionine mg/100g tươi	phenylalanine mg/100g tươi	rotenone (%) chất khô
Lá non	1,98	27,90	0,39
Lá già	12,97	51,70	0,77
Thân	8,90	21,90	1,74
Rễ	5,90	26,90	11,60

3.5. Kết qủa kiểm tra rotenon bằng UV, IR, ^{1}H và ^{13}C.

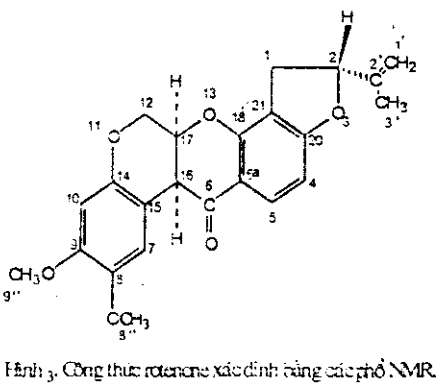
3.5.1. Phổ tử ngoại. Ghi trên máy Shimadzu UV-160A trong $CHCL_3$:

- Kết qủa đo thực tế: λ_{max}= 295nm (log ε = 2,3; MeOH).
- Lý thuyết: λ_{max}= 297 nm (log ε= 4.3; $CHCl_3$).

3.5.2. Phổ hồng ngoại. Phổ hấp thụ hồng ngoại IR ghi trên máy Shimadzu 470 IR, ép viên trong KBr cho các mũi đặc trưng như sau:

Bảng 4. Các mũi hấp thụ phổ IR của rotenone.

Các loại dao động	Số sóng
Dao động giản C-H ($\nu_s CH_3$, $\nu_s CH_2$)	2914,7 cm^{-1}
Dao động giản C=O (hóa trị)	1671,8 cm^{-1}
Dao động giản C=C (vòng benzen)	1608,0 cm^{-1} 1512,4 cm^{-1} 1457,3 cm^{-1}
Dao động biến dạng C-H($\delta_{as}CH_3$, $\delta_s CH_3$) (dàn hồi)	1407,2 cm^{-1} 1349,4 cm^{-1}
Dao động giản O-CH_3	1306,8 cm^{-1} 1235,2 cm^{-1}
Dao động giản C-O-C (vòng ete)	1214,2 cm^{-1} 1196,3 cm^{-1} 1176,0 cm^{-1}
Dao động biến dạng C-H trong mặt phẳng (vòng benzen)	1143,9 cm^{-1} 1090,9 cm^{-1} 1057,4 cm^{-1} 1004,5 cm^{-1}
Dao động biến dạng C-H ngoài mặt phẳng (vòng benzen)	953,4 cm^{-1} 910,6 cm^{-1} 816,0 cm^{-1} 753,3 cm^{-1}

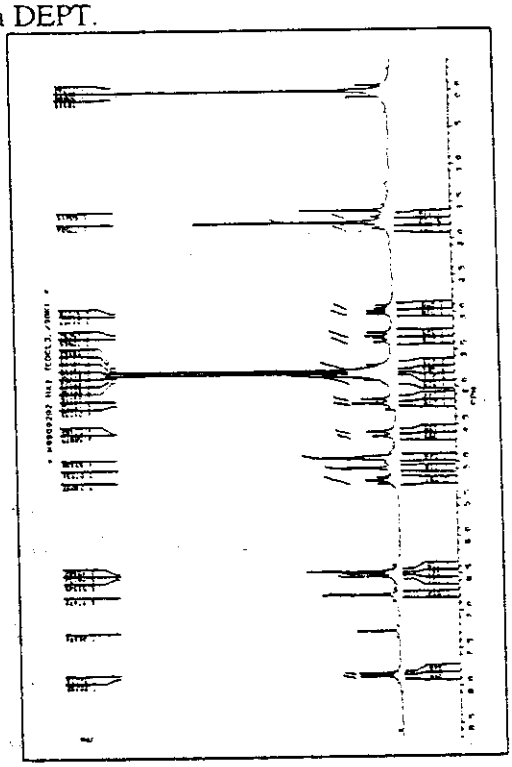


Hình 3. Công thức rotenone xác định bằng các phổ NMR.

3.5.3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân: Phổ ^{1}H NMR, ^{13}C NMR và DEPT được thực hiện trên máy Varian VXR-300 trong $CDCl_3$ với 26mg rotenon. Kết qủa được ghi ở hình 3 (trên), hình 4 và bảng 5.

Bảng 5. Số liệu phổ ^{1}H NMR, ^{13}C NMR và DEPT.

Vị trí C	^{13}C	DEPT ^{13}C	^{1}H	Mult ^{1}H
3'	17.149	CH_3	1.759	s.3H
1	31.303	CH_2	2.945	dd.1H
1	31.303	CH_2	3.311	dd.1H
16	44.634	CH	3.831	d. 1H
8''9''	55.874	CH_3	3.798	s. 3H
8''9''	56.362	CH_3	3.756	s. 3H
12	66.299	CH_2	4.17	d. 1H
12	66.299	CH_2	4.598	dd.1H
17	72.262	CH	4.91	Overl.1H
2	87.865	CH	5.228	Bs.1H
10	100.973	CH	6.443	s.1H
4	104.883	CH	6.497	d. 1H
15	104.913	C		
7	110.495	CH	6.764	s.1H
1'	112.576	CH_2	4.925	bs.1H
1'	112.576	CH_2	5.064	bs.1H
21	112.994	C		
19	113.387	C		
5	130.012	CH	7.83	d. 1H
2'	143.082	C		
8,9	143.946	C		
14	147.437	C		
8,9	149.567	C		
20	157.974	C		
18	167.407	C		
6	188.965	C		



Hình 6. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{1}H

4. KẾT LUẬN.

1. Phương pháp D.C. Beach vừa để phân tích vừa kết tinh rotenon. Rotenon sạch sản xuất theo phương pháp này đạt các chỉ tiêu hóa lý khi kiểm tra bằng các phương pháp quang phổ, phổ cộng hưởng từ hạt nhân và phổ khối. Độ tinh khiết lên đến 98-100% khi kiểm tra trên máy HP 1090 Series II.
2. Phương pháp so màu theo Meyer trên máy $NOVA_2$ 300-900 hay UV-VIS 190-1100-HEWLETT PACKARD có độ chính xác thấp hơn nhưng chuẩn bị mẫu phân tích và cho kết qủa nhanh hơn.
3. Phương pháp chuẩn độ thể tích theo Irwin Hornstein có độ chính xác cao hơn hai phương pháp trên.
4. Phương pháp sắc ký lỏng cao áp pha ngược chạy trên các thiết bị thế hệ mới như HP1090 SERIES II có độ chính xác cao nhất, có thể dùng làm chuẩn để kiểm tra kết qủa phân tích của các phương pháp khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. **D.C.Beach**. Soap (Sanitary products sect.) 12, No-7,109,111,112 (1936).
2. **David E.Ray, MRC.**- Pesticides derived from plant and other organisms. Laboratories, United Kingdom. Volum 2. Handbook Pesticides Toxicology, Academic Press USA.1991.(599-603)

3. **Hiroshi Fukami và Minoru Nakajima**. Rotenone and Rotenoids trong sách Naturrally Occurring Insecticides của Martin Tacisbsm. D.6. Crosby. Newyork 1971 (71-75).
4. **Irwin Hornstein** (U.S.Dept. of Agri., Beltsville, Md.)- Determination of rotenone by the use of mercuric acetate. Anal.Chem.23, 1329, -30 (1951).
5. **Paul M.Dewick.**- Isoflavonoid.-The flavonoids. Advances in research. Edited by J.B.Harborne 1993. Nhà xuất bản Chapman & Hall, London.
6. **Nguyễn Quốc Tuấn, Nguyễn Xuân Dũng:** Tách và xác định Rotenone chiết từ rễ cây thuốc cá. Tạp chí Sinh học 16 (4) 12/1994 (43-46)
7. **Rodney F. Boyer.**- Modern Experimental Biochemitry, Second Edition. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. 1993 (19-27).
8. **R.S. Caln. and J.J.Beam.**- Color Test for Rotenone Chemistry Industry 1937, 21-2, cf.C.A>30, 349-30, 74815.
9. **Th. M. Meyer and Rachward** (Lab. Scheikundig Onderock, Buitenzorg, Metherl. India). The colorimetric evaluation of derris roots Rec.trv. Chem. 66,312-6 (1947) (in English)...

SUMMARY

SOME EXAMINATION METHODS OF ROTENONE IN *DERRIS ELLIPTICA BENTH*

In this paper, we have studied applying the four examination methods in order to define rotenone content in Derris plant in which the D.C. Beach's method can be used for both crystallising and defining content of rotenone. By this method, rotenone crystallised reaches up to 98-100% of purity. Irwin Hornesteins'titration method is better than the two formers (D.C. Beach and Th.M.Meyer). In brief, RP-HPLC is the best method due to the highest accurate and the shortest time of experimental procedures. It should be used as the standard method for checking the others./.

---

[1]Viện Lúa ĐBSCL, [2]Viện Sinh học Nhiệt đới .

***Ghi chú**: Xin chân thành cám ơn Chương trình nghiên cứu cơ bản, Viện Công nghệ hóa học thuộc Trung tâm KHTN & CNQG đã hỗ trợ một phần kinh phí và thiết bị phân tích cho công trình nghiên cứu này./.*

PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN DI MAO QUẢN VÙNG XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM

Nguyễn Văn Ri, Khoa Hoá, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà nội

TÓM TẮT

Sử dụng phương pháp điện di mao quản vùng để tách các nguyên tố đất hiếm tỏ ra có nhiều ưu điểm do thời gian phân tích giảm, lượng mẫu và hoá chất tiêu hao ít trong khi hiệu quả tách tương đối cao. Các dung dịch nền khác nhau đã được sử dụng, dung dịch có hiệu quả cao bao gồm : 4mM α-Hydroxyizobutiric axit, 9mM Benzylamin và 20mM Axetic axit, pH=4,6. Đã tách được toàn bộ dãy các nguyên tố đất hiếm sau thời gian 8 phút.

THE METHOD OF CAPILLARY ZONE ELECTROPHORESIS (CZE) FOR SEPARATING RARE EARTH ELEMENTS.

ABSTRACT

The advantage of the Capillary Zone Electrophoresis method is about the reduction of analytical time and sample and chemicals, meanwhile the effect of the separation is high. Some of background electrolyte was used , but most effective solution for separatng Rare Earth Elements (REE's) was the one consist of : 4mM α-Hydroxyizobutyric acid, 9mM Benzylamine và 20mM Acetic acid, pH = 4,6 . The REE's were separated affter 8 minutes.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cơ sở của phương pháp là sự di chuyển có hướng của các chất tan trong mao quản hẹp chứa đầy chất điện ly, dưới tác động của điện trường E rất cao. Phương pháp có thể xác định được các chất có điện tích và các chất không có điện tích.

Ưu điểm nổi bật cuả phương pháp điện di mao quản nói chung và phương pháp CZE nói riêng là hiệu lực tách rất cao. Một mao quản có chiều dài 60-100 cm có thể chứa tới vài trăm ngàn đĩa lý thuyết , vì vậy với chất điện ly phù hợp, nó có thể tách dễ dàng cặp khó nhất trong dãy các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) là Eu & Gd sau vài phút.

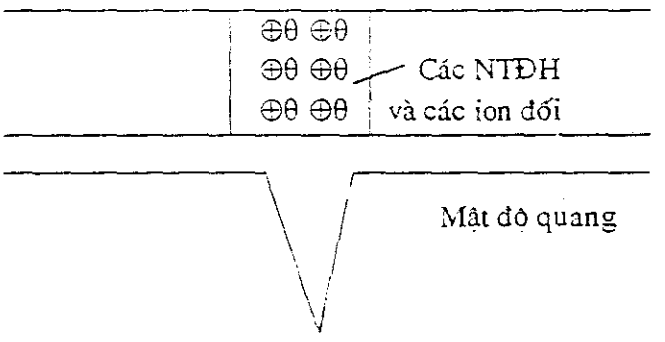
Đã có nhiều công trình của các tác giả trên thế giới tách các NTĐH. Khoảng 60-70% các công trình tách các NTĐH bằng CZE [1,2,3,4,5,6,7,8], các phương pháp khác như

sắc ký mao quản điện động học mixel (MECC) cũng được nhiều tác giả tiến hành [9,10,11], nhưng nó chỉ có ý nghĩa về mặt lý thuyết. Chúng tôi cho rằng đối với các chất tan có điện tích như là các ion đất hiếm thì phương pháp điện di mao quản vùng, CZE là phù hợp hơn.

Một vấn đề được đặt ra cho các nhà phân tích là do ống mao quản rất hẹp, thường ống mao quản có đường kính 25-100 μm, làm sao có thể để phát hiện các ion kim loại trong khi chúng ta chỉ nạp vào mao quản khoảng vài nl? Một kỹ thuật quan sát gọi là phát hiện gián tiếp có thể làm tăng độ nhạy của phương pháp lên vài chục tới hàng trăm lần là một giải pháp rất có hiệu quả :

Trong ống mao quản có chứa chất điện ly và chất theo dõi. Chất điện ly thường là các axit hữu cơ có pK = 4 -5 . Thí dụ axit axetic, axit lactic, Glicolic...Chúng có khả năng phân ly cho các gốc axit, còn gọi là các ion đối mà khi kết hợp với các NTĐH tạo thành cặp ion liên hợp, không có khả năng hấp thụ quang. Các chất theo dõi là các chất có khả năng hấp thụ quang, vì vậy bản thân dung dịch nền đã cho ta một mật độ quang nhất định. Các chất theo dõi thường được sử dụng là các amin như piridin, benzylamin, methylbenzyllamin, các imidazol... Đôi khi người ta còn đưa thêm một thành phần thứ 3 là các chất tạo phức để tăng thêm hiệu quả tách. Tất cả các thành phần trên được phối hợp với nhau sao cho tạo nên một dung dịch có pH phù hợp, đảm bảo được dòng điện di thẩm thấu phù hợp cho quá trình tách .

Dưới tác động của điện trường, dòng điện di thẩm thấu hình thành, các NTĐH tuỳ theo độ linh động điện di, chúng di chuyển trong dòng điện di thẩm thấu đồng thời được xắp xếp thành những vùng nguyên tố khác nhau trong mao quản. Các NTĐH đi tới đâu, chúng đều có các ion đối bao xung quanh do hình thành các cặp ion liên hợp. Kết quả là tại những vùng các ion NTĐH tập trung, mật độ của các chất quan sát giảm. Điều này giúp ta đánh giá gián tiếp nồng độ các NTĐH vì nồng độ các NTĐH tỷ lệ nghịch với mật độ quang quan sát được. Điều này được biểu diễn ở hình 1:



Hình 1: Xác định gián tiếp các NTĐH

2.KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

2.1 Thiết bị

Máy điện di mao quản CE ISCO 3850, detector UV

Mao quản silic 75μm x 80 cm

Micro pipet các loại

Máy đo pH :

Sử dụng máy đo pH để điều chỉnh pH của dung dịch đệm

Máy trắc quang có khả năng tự thay đổi bước sóng :

Trước khi tiến hành thí nghiệm tách, sử dụng máy trắc quang để chọn bước sóng sao cho mật độ quang của dung dịch nền thu được có giá trị cao nhất .

2.2 Hoá chất

- Axit lactic 99%
- Axit acetic 99,9%
- α - Hydroxyizobutyric axit (α- HIBA) 99%
- Benzylamin, 99,9%
- 4 - Methylbenzylamin loại 99%
- Methanol loại HPLC

Chuẩn bị dung dịch nền:

Lấy 0,1 ml 4 - methylbenzylamin, thêm 0,126 ml dung dịch axit lactic, thêm 5 ml methanol, pha loãng bằng nước cất tới 100 ml. Dung dịch thu được có nồng độ 8 mM 4 - Methylbenzylamin,15 mM lactic axit, 5% methanol. Kiểm tra lại pH của dung dịch bằng máy đo pH, nó có giá trị 4,25. Trường hợp nếu pH của dung dịch chưa phù hợp, sử dụng chính axit lactic và 4 - Methylbenzylamin để điều chỉnh. Đuổi khí hoà tan bằng máy siêu âm 15 phút .

Dung dịch nền với axit acetic , benzylamin và α- HIBA

Cân 0,416 g α - HIBA , thêm 98 μl benzylamin, và 116 μ l axit acetic Thêm nước cất hai lần cho tới 100 ml. Dung dịch có nồng độ 4mM α- HIBA và 9 mM benzylamin, 20 mM axit axcetic , pH = 4,6. Trường hợp nếu dung dịch có pH chưa phù hợp, sử dụng Dung dịch nền với axit lactic , 4 - methylbenzylamin và methanol:

Benzylamin và axit acetic để điều chỉnh. Đuổi khí hoà tan bằng máy siêu âm 15 phút.

2.3 Khảo sát các điều kiện tách

Ảnh hưởng của pH dung dịch nền

Người ta đã chứng minh là vận tốc của dòng điện di thẩm thấu, V_{eo} tỉ lệ thuận với thế của lớp điện kép ζ :

$$V_{eo} = (\varepsilon . \zeta . E) / (4 \Gamma\!\!\!/ \eta)$$

ε là hằng số điện môi còn ζ là thế zeta. Thế zeta do lớp điện kép trên thành mao sinh ra, nó phụ thuộc vào nồng độ chất điện ly, lực ion và các chất hoạt động bề m nó phụ thộc nhiều vào pH của dung dịch nền.

Khi sử dụng mao quản silica, bề mặt thành mao quản luôn có các nhóm s (-SiOH) , chúng có thể đề hydro hoá và mang điện tích âm. Khi dung dịch có pH hiện tượng đề hydro hoá càng rõ, dòng điện di thẩm thấu bắt đầu xuất hiện, nguyên do lớp điện kép trên ranh giới giữa bề mặt silica và dung dịch xuất hiện. Dòng đ thẩm thấu tăng dần theo pH và đạt tốc độ tối đa ở pH=9. Trong quá trình tách, nhà tích phải chọn pH của dung dịch nền sao cho dòng này phù hợp.

Các điều kiện đo là:

- Mao quản dài 80 cm, điện áp 30 kV
- Dung dịch nền : 13mM 4 - Methylbenzylamin, 25 mM lactic axit methanol, pH = 4,25 .
- Detector UV được đặt ở 214nm

Quy trình tách:

Hoạt hoá mao quản bằng cách bơm dung dịch NaOH 0,1M qua mao quản, đề 5 phút , tiếp theo rửa lại mao quản bằng nước cất, rồi dung dịch nền . Cấp điện 3(cho mao quản để cho dòng điện di thẩm thấu hoạt động. Nạp mẫu vào mao quản phương pháp điện động học sau đó cấp 30kV để thực hiện quá trình tách. Xác định gian lưu của các NTĐH , kết quả đo được trình bày ở bảng 1:

Bảng 1

STT	pH	Thời gian lưu(s)	
		La	Ce
1	4,1	420	455
2	4,25	410	440
3	4,3	400	427

Ta có thể nhận xét là vận tốc dòng điện di thẩm thấu trong vùng pH này tương thấp. Tuy nhiên cũng có thể nhận xét độ phân giải tỷ lệ nghịch với pH.

Ảnh hưởng của nồng độ ion đối

Chúng ta biết rằng vận tốc di chuyển của của tiểu phân i trong điện trường tỉ với điện tích q_i của nó và điện trường E đặt vào hai đầu của mao quản đồng thời tỷ nghịch với độ nhớt η và bán kính của ion kim loại r_i :

$$V_i = (q_i .E)/ (6\Pi.\eta. r_i)$$

Đại lượng $q_i / (6\Pi.\eta. r_i)$ còn được định nghĩa là độ linh động điện di μ_i của cấu i. Ta cũng nhận thấy, khi chất tan không có điện tích chúng không có linh động điện d vì vậy chúng chỉ di chuyển cùng với dòng điện di thẩm thấu.

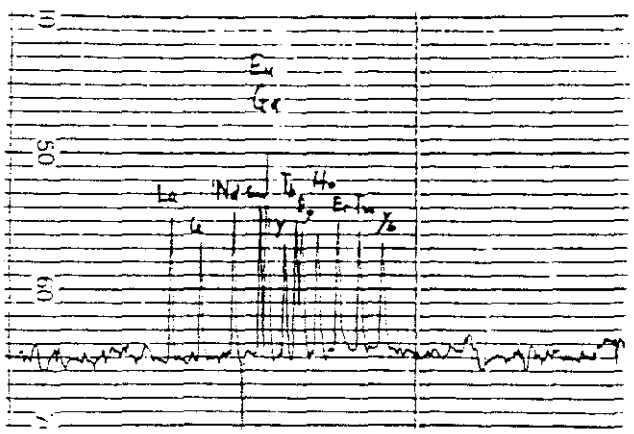
Khi nồng độ ion đối tăng, các ion kim loại đất hiếm bị bao vây bởi các ion đối nhiều hơn, chúng ít có điều kiện trở thành ion tự do có điện tích. Kết quả là thời gian lưu tăng . Bảng sau sẽ đưa ra các dữ kiện thực nghiệm về thời gian lưu của La ở các nồng độ ion đối khác nhau.

Bảng 2

STT	Nồng độ lactic axit (mM)	Thời gian lưu (s)	
		La	Ce
1	12	324	349
2	15	350	380
3	18	370	405
4	20	390	427
5	25	432	472
6	30	468	513

Nồng độ ion đối ảnh hưởng đáng kể tới độ phân giải. Khi nồng độ ion đối tăng, độ phân giải tăng theo, nhưng cũng cần lưu ý là nếu nồng độ ion đối quá cao sẽ dẫn tới giảm chiều cao pic, thậm chí còn rất nhỏ, mặt khác píc sẽ mất cân đối.

Các biện pháp làm tăng thời gian lưu là : tăng nồng độ ion đối, giảm pH và tăng chiều dài mao quản . Các biện pháp đó đã cải thiện đáng kể độ pkân giải. Sắc đồ tách các NTĐH với hệ dung dịch đệm trên được trình bày ở hình sau:



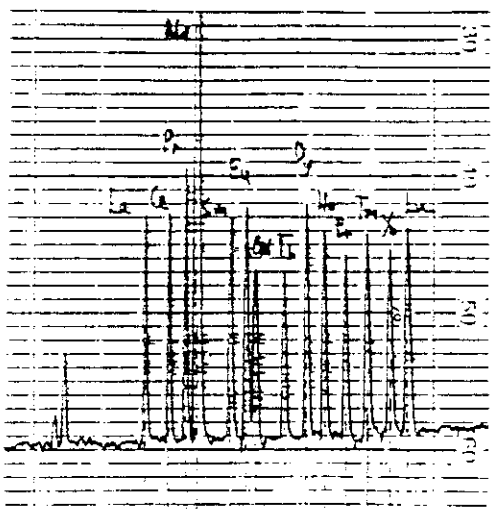
Hình 2: Sắc đồ tách các NTĐH với hệ đệm: 13mM 4 - Methylbenzylamin, 25 mM lactic axit, 5% methanol, pH = 4,25

Ở đây chúng ta thấy cặp nguyên tố có tính chất gần nhau nhất, khó tách nhất là Eu và Gd vẫn chưa được tách. Vì vậy chúng tôi tiến hành sử dụng hệ đệm mới được trình bày ở phần sau

Ảnh hưởng của chất tạo phức

Để tăng độ phân giải, một biện pháp cũng thường được áp dụng là dùng hệ đệm mới. ở đây chúng tôi sử dụng dung dịch có thành phần : 4mM α - HIBA và 9 mM benzylamin, 20 mM axit axcetic , pH = 4,6.

Khi thêm chất tạo phức α - HIBA, do khả năng tạo phức của nó với các NTĐH ở mức độ khác nhau, điều đó dẫn tới sự chênh lệch đáng kể thời gian lưu. Tiến hành thí nghiệm tương tự như đối với dung dịch đệm trên, kết quả thu được rất khả quan, tất cả các NTĐH đã được tách sau 10 -12 phut. Sắc đồ tách được trình bày ở hình 3:



Hình 3 : Sắc đồ tách các NTĐH với hệ 4mM α - HIBA và 9 mM benzylamin. 20 mM axit axcetic , pH = 4,6.

3. KẾT LUẬN

- Thời gian lưu và hệ số tách tỷ lệ thuận với chiều dài mao quản tuy nhiên cũng không nên quá dài do sự dãn rộng vùng mẫu và tăngthời gian phân tích .
- Nồng độ ion đối rất quan trọng, nó cũng tỷ lệ thuận với thời gian lưu và độ phân giải. Nhưng nó cũng không nên quá cao do giảm độ nhạy.
- Lượng mẫu nạp càng nhỏ càng tốt nếu nó vẫn đủ để phát hiện và đảm bảo được độ chính xác của phép phân tích.
- Sử dụng chất tạo phức làm tăng độ phân giải của phương pháp , đảm bảo tách được cặp khó nhất trong dãy NTĐH .

4. TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bi-feng Liu, Liang-bin Liu, Jie-ke Cheng, ***Analytica Chimica Acta*** 358 (1998) 157-162.
2. M. Chen and R. M. Cassidy, *Journal of Chromatography* , 602 (1992) 227-234.
3. Ying Zhang, Jieke Cheng, *Journal of Chromatography A* , 813 (1998) 361-368.
4. Robert Milofsky and Eve Bauer, ***Journal High Resolution Chromatography*** Vol.20, December, 1997,638-642.
5. Matthew N. Church, Jonathan D. Spear, Richard E. Russo, Gregory L. Klunder, Patrick M. Grant and Brian D. Andresen, ***Anal. Chem. 1998***, 70, 2475-80.
6. Takeshi Hirokawa, Qinglu Mao, *Journal of Chromatography A*, 786 (1997) 377-381.
7. Youchun Shi and James S. Fritz, *Journal of Chromatography*, 640 (1993) 473-479.
8. Andrea Weston, Phyllis R. Brown, Petr Jandik, William R. Jones and Allan L. Heckenberg, *Journal of Chromatography*, 593 (1992) 289-295.
9. Tohru Saitoh, Hitoshi Hoshino and Takao Yotsuyanagi, *Journal of Chromatography*, 469 (1989) 175-181.
10. A.R.Timerbaev, O.P. Semenova, P. Jandik, G.K. Bonn, *Journal of Chromatography A*. 671 (1994) 419-427.
11. Qinglu Mao, Yoshio Hashimoto, Yuuki Manabe, Natsuki Ikuta, Fumitaka Nishiyama, Takeshi Hirokawa, *Journal of Chromatography A*, 802 (1998) 203-210.

TÁCH VÀ LÀM GIÀU CÁC ĐẤT HIẾM BẰNG TRAO ĐỔI CATION KHI XÁC ĐỊNH RIÊNG BIỆT TỪNG NGUYÊN TỐ TRONG MẪU ĐỊA CHẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ PHÁT XẠ PLASMA ICP-AES

SEPARATION AND PRECONCENTRATION BY CATION-EXCHANGE TECHNIQUE PRIOR TO DETERMINATION OF INDIVIDUAL REEs BY ICP - AES METHOD

Vũ Hoàng Minh[1] và n.n.k[1],
Phạm Luận[2], Trần Tứ Hiếu[2], Lê Bá Thuận[3]
1. Trung tâm Phân tích Thí nghiệm Địa chất
2. Khoa Hoá, Đại học Khoa học Tự nhiên Hà nội
3. Viện Công nghệ Xạ-Hiếm, Hà nội

Summary: *A method for cation-exchange separation and determination of individual lantanides from trace contents (ppm) to high contents (%) in geological and nuclair materials samples by ICP-AES is described. The analytical procedure is including chemically sample digestion, separating and preconcentrating REEs with high recovery (≈ 100%) by cation- exchange technique on the resin BIO-RAD AG 50Wx8 followed by determination of individual REEs on the ICP-spectrometer JY-38S. The REEs analytical results for standard samples have been evaluated as conformed with assigned values and errors varied in allowed limit. It were demonstrated the precision and the accuracy of the procedure.*

ĐẶT VẤN ĐỀ

Sự giống nhau về tính chất hoá học đã làm cho việc xác định riêng biệt các nguyên tố họ lantan trong mẫu địa chất thực sự khó khăn và phức tạp, nhất là ở những lượng vết. Phổ phát xạ plasma là một trong các phương pháp phân tích công cụ hiện đại thích hợp cho mục đích này. Hai loại yếu tố ảnh hưởng chính có thể gặp khi phân tích các NTĐH riêng biệt trên máy quang phổ JY-38S là:

- Ảnh hưởng lẫn nhau của các NTĐH;
- Ảnh hưởng của các nguyên tố khác lên các NTĐH.

Do đó, cần phải áp dụng một phép tách thích hợp để loại đi phần lớn các nguyên tố lượng lớn và các nguyên tố nền (matrix element) mà không làm mất đáng kể NTĐH, đồng thời làm giàu các NTĐH vào một thể tích nhỏ dung dịch đáp ứng độ nhạy của phép phân tích bằng quang phổ ICP. Vấn đề nói trên đã được chúng tôi giải quyết trong công trình nghiên cứu của mình [5, 6]. Báo cáo này trình bày những kết quả chính đã thu được.

THỰC NGHIỆM

I. Điều kiện thực nghiệm:

I.1. Nhựa trao đổi ion cationit BIO-RAD AG 50W-X8 (dạng H^+, cỡ hạt 200-400 mesh) của Hãng Dow Chemical (Hoa kỳ);

I.2. Cột sắc ký tự chế tạo bằng thuỷ tinh trung tính chất lượng cao, đường kính trong 20 mm, chiều cao phần cột 140 mm, có bầu chứa và khoá;

I.3. Các điều kiện thực nghiệm chủ yếu đã được chúng tôi giới thiệu trong một bài báo khác [ ].

II. Kết quả và thảo luận:

Để tách các NTĐH, chúng tôi đã chọn sử dụng kỹ thuật trao đổi cation trên cột nhựa BIO-RAD AG 50W- X8 (200-400 mesh) với các thông số kỹ thuật của cột như sau: đường kính trong 20 mm, chiều cao lớp hấp thu 120 mm, thể tích tự do của cột 15 ml, tốc độ chảy 1.5 ml/phút.

II.1. *Nghiên cứu tìm các điều kiện tối ưu cho phép tách:*

Thí nghiệm tiến hành với 5 mẫu dung dịch có nồng độ các NTĐH xấp xỉ nồng độ lớn nhất trong các dãy chuẩn đơn nguyên tố. Hấp thu các mẫu này lên cột cationit đã chuẩn bị sẵn. Sau đó tiến hành quá trình giải hấp các NTĐH với axit nitric có nồng độ thay đổi từ 3-7N.

Dung dịch giải hấp các NTĐH bằng HNO_3 thu được (200ml) được cô khô rồi hoà tan bằng một thể tích chính xác 20 ml HCl (1+9) có chứa 250 mg/l Li, sau đó đem đo ICP với các điều kiện đo thích hợp [5] để định lượng các NTĐH.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của độ axit của môi trường hấp thu và giải hấp các NTĐH đã chứng tỏ:

- Việc hấp thu các NTĐH lên cột trao đổi ion từ môi trường axit clohidric loãng khoảng 0.5 N là tốt nhất. Độ axit cuả môi trường hấp thu như vậy phù hợp với lý thuyết trao đổi ion.
- Axit nitric là tác nhân rửa giải tốt hơn cả khi tách các các NTĐH từ mẫu địa chất trên cột trao đổi cation [1, 2, 3, 5]. Hệ số phân bố theo khối lượng giữa nhựa BIO-RAD AG 50W- X8 và HNO_3 của các NTĐH hoá trị 3 có giá trị nhỏ nhất khi nồng độ HNO_3 trên 4N (xem bảng 1).

Việc tách các NTĐH khỏi các nguyên tố lượng lớn của nền là cần thiết, nhưng phải đảm bảo tách định lượng. Nói cách khác, vấn đề được quan tâm hàng đầu là phải đạt hiệu suất thu hồi tổng số NTĐH cao. Các thí nghiệm được tiến hành nhằm mục đích tìm điều kiện giải hấp tối ưu, thoả mãn yêu cầu trên đã cho thấy chu trình rửa giải sau 8 phân đoạn HNO_3 5N (mỗi phân đoạn 25 ml) đã rửa được toàn bộ lượng đất hiếm khỏi cột với hiệu suất thu hồi đạt xấp xỉ 100 % (xem bảng 2 và đường cong rửa giải hình 1).

Kết quả tách và phân tích mẫu giả có thành phần NTĐH tương ứng với một mẫu địa hoá tiêu chuẩn của nước ngoài, được chuẩn bị từ các dung dịch tiêu chuẩn đơn NTĐH cho phép một lần nữa khẳng định độ tin cậy và hiệu suất cao của phép tách.

II.2. *Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng sau khi tách:*

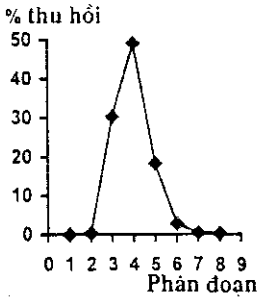
Khi phân tích NTĐH trong mẫu địa chất và mẫu vật liệu hạt nhân bằng phương pháp quang phổ cần chú ý đến ảnh hưởng của các nguyên tố có hàm lượng lớn của nền như Al, Fe, Ca... và các nguyên tố nặng khác thường đi kèm như U, Th, Zr...

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ axit nitric đến hiệu suất rửa giải NTĐH trên cột BIO-RAD AG 50W X8 (200-400 mesh)

No	$[HNO_3]$	Hàm lượng NTĐH (ppm)														
		Ce			Sm			Gd			Tb			Ho		
		Đưa vào	Tìm được	H/S (%)	Đưa vào	Tìm được	H/S (%)	Đưa vào	Tìm được	H/S (%)	Đưa vào	Tìm được	H/S (%)	Đưa vào	Tìm được	H/S (%)
1	3 N	550	505.2	92	528	509.8	97	100	96.1	96	103	99.6	97	104	131.8	127
2	4 N	550	543.0	99	528	539.3	102	100	101.5	101	103	103.8	101	104	81.9	80
3	5 N	550	544.1	99	528	535.3	101	100	98.5	98	103	100.2	97	104	108.0	103
4	6 N	550	542.7	99	528	545.0	103	100	103.1	103	103	108.4	105	104	111.0	107
5	7 N	550	541.9	99	528	526	99	100	101	101	103	107.7	105	104	107.7	103

Bảng 2. Hiệu suất thu hồi các NTĐH trên cột BIO-RAD AG 50W X8 bằng HNO_3 5N
(tổng lượng NTĐH đưa vào 3624.3 ppm)

Thứ tự phân đoạn	Lượng thu được (ppm)	Hiệu suất phân đoạn (%)	Hiệu suất chung (%)
1	0.8	0.02	0.02
2	12.1	0.33	0.35
3	1099.9	30.35	30.7
4	1781.1	49.14	79.84
5	665.2	18.35	98.19
6	99.6	2.75	100.94
7	16.2	0.45	101.39
8	8.9	0.25	101.64
Cộng:	3683.8	101.64	



Hình 1:
Đường cong rửa giải tổng số NTĐH bằng HNO_3 5N trên nhựa BIO-RAD AG 50W x 8

Các thí nghiệm đã chứng minh có thể được loại trừ ảnh hưởng của chúng khi tách các NTĐH qua cột trao đổi ion. Dữ liệu nêu trong bảng 3 cho thấy, những lượng Al, Fe, Ca tới 1000 ppm đồng thời có mặt trong dung dịch phân tích vẫn chưa gây ảnh hưởng rõ rệt, nhưng khi chúng có mặt tới 10.000 ppm thì ảnh hưởng khá nghiêm trọng lên sự phát xạ của các NTĐH, làm kết quả phân tích bị sai lệch nhiều. Khi được tách qua cột BIO-RAD AG 50W- X8 theo chu trình đã trình bày ở trên thì kết quả phân tích NTĐH lại ổn định như khi phân tích dung dịch không có mặt Al, Fe, Ca. Điều đó có nghĩa là phép tách các NTĐH bằng trao đổi ion cho phép loại trừ các nguyên tố như Al, Fe và Ca ra khỏi dung dịch phân tích quang phổ. Phép tách ở đây không cần loại trừ thật triệt để các nguyên tố ảnh hưởng nói trên, mà chỉ loại đi lượng lớn của chúng là đủ.

Đối với các mẫu vật liệu hạt nhân, ảnh hưởng của các nguyên tố U, Th và Zr được chúng tôi khắc phục bằng cách bổ sung vào thành phần chất rửa giải của chu trình tách một tác nhân tạo phức anion mạnh là axit oxalic $H_2C_2O_4$. Khi đó, hiệu quả tách khỏi các nguyên tố ảnh hưởng và thu hồi các NTĐH tăng lên rõ rệt (bảng 4).

Bảng 3. Ảnh hưởng của Al, Fe và Ca

No	NTĐH	Lượng đưa vào	Lượng tìm được khi có mặt đồng thời Al, Fe, Ca (ppm)						
			0	1000		10000			
				TH. I	TH. II	TH.I	Độ lệch %	TH. II	Độ lệch %
1	Y	25	26.61	25.33	25.68	19.24	-23.0	26.87	+1.0
2	La	50	51.20	49.11	50.23	34.57	-30.9	48.65	-2.7
3	Ce	40	41.51	39.43	40.70	27.84	-30.4	40.77	+1.9
4	Pr	10	10.48	10.61	9.87	9.03	-9.7	9.61	-3.9
5	Nd	30	29.10	29.4	26.28	34.23	+14.1	29.12	-2.9
6	Sm	5	5.37	4.9	5.26	3.55	-29.0	5.23	+4.6
7	Eu	1.5	1.45	1.38	1.38	0.97	-35.3	1.43	-4.7
8	Gd	5	5.20	5.22	5.14	4.57	-8.6	5.32	+6.4
9	Tb	1	1.04	1.26	1.09	1.15	+15.0	1.11	+11.0
10	Dv	5	5.02	4.77	4.68	3.51	-29.8	4.89	-2.2
11	Ho	1	1.19	1.48	1.16	1.26	+26.0	1.08	+8.0
12	Er	2.5	2.57	2.59	2.53	2.03	-18.8	2.39	-4.4
13	Tm	0.5	0.55	0.56	0.52	0.45	-10.0	0.54	+8.0
14	Yb	2.5	2.56	2.41	2.43	1.85	-26.0	2.55	+2.0
15	Lu	0.5	0.55	0.54	0.54	0.63	+26.0	0.55	+10.0

Chú thích: -TH I: trường hợp I, xác định trực tiếp các NTĐH khi không được tách qua cột;
-TH II: trường hợp II xác định các NTĐH sau khi tách qua cột trao đổi ion theo chu trình trên.

Bảng 4. Hiệu quả tách và thu hồi các NTĐH
khi có mặt các nguyên tố U, Th và Zr theo hai qui trình tách

Thí nghiệm	Nồng độ NTĐH (µg/ml)							
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
I	5.400	5.650	5.500	4.700	3.930	5.000	4.700	4.300
II	5.438	5.676	5.449	4.678	3.938	5.058	4.768	4.313
III	5.441	5.706	5.358	4.747	3.934	4.918	4.722	4.390
IV	5.404	5.651	5.485	4.717	3.930	4.972	4.681	4.345
Thí nghiệm	Nồng độ NTĐH (µg/ml)							
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
I	5.000	5.000	4.900	5.500	4.900	5.150	4.700	
II	5.075	5.074	4.940	5.599	4.966	5.131	4.720	
III	5.380	5.070	4.940	5.540	4.928	5.140	4.851	
IV	5.196	4.987	4.941	5.509	4.892	5.154	4.662	

Chú thích: I. Dung dịch chuẩn các NTĐH; II. Dung dịch thu được sau khi hấp thụ và giải hấp dung dịch chuẩn các NTĐH; III. Dung dịch thu được (tổng thể tích = 20 ml) sau khi hấp thụ và giải hấp dung dịch chuẩn các NTĐH có chứa một lượng 500 µg các nguyên tố U, Th và Zr theo qui trình tách I (không đưa $H_2C_2O_4$ vào dung dịch giải hấp); IV. Dung dịch thu được (tổng thể tích = 20 ml) sau khi hấp thụ và giải hấp dung dịch chuẩn các NTĐH có chứa một lượng 500 µg các nguyên tố U, Th và Zr theo qui trình tách II (đưa $H_2C_2O_4$ vào dung dịch giải hấp).

II.3. *Phân tích mẫu thực*:

Kết quả nghiên cứu cơ bản đã cho phép chúng tôi thiết lập được các qui trình phân tích NTĐH riêng biệt phù hợp cho các đối tượng mẫu địa chất khác nhau và mẫu vật liệu hạt nhân trên máy quang phổ plasma JY-38S [4, 5]. Hàng ngàn mẫu thực đã được phân tích phục vụ cho các yêu cầu của ngành Địa chất và một số ngành khác. Một số kết quả phân tích, đặc biệt là kết quả tham gia các vòng của cuộc thi "*Thử nghiệm thành thạo Quốc tế*" do *Hội phân tích Địa chất và Môi trường Quốc tế* và *Tạp chí Geostandards Newsletter* phối hợp tổ chức liên tục trong các năm 1996-1999 được nêu ra ở đây (các bảng 5, 6) đã chứng minh độ tin cậy của qui trình và kết quả phân tích mà chúng tôi thu được.

Bảng 5. Kết quả phân tích NTĐH trong các mẫu monazite của Thái-lan RRDC M. 475 và RRDC F. 476 *(do Cơ quan nguyên tử năng Quốc tế IAEA cung cấp)*

Nguyên tố đất hiếm	Hàm lượng (%) mẫu RRDC M. 475			Hàm lượng (%) mẫu RRDC F. 476		
	Trung bình	s	Trung vị	Trung bình	s	Trung vị
Y	2.090	0.074	2.090	2.013	0.100	2.007
La	8.763	0.101	8.778	8.874	0.310	8.899
Ce	21.298	0.601	21.298	20.105	0.471	20.005
Pr	2.663	0.020	2.659	2.353	0.202	2.388
Nd	9.389	0.271	9.364	8.019	0.578	7.932
Sm	2.093	0.049	2.093	1.755	0.080	1.742
Eu	0.0150	0.0006	0.0149	0.0167	0.0004	0.0166
Gd	0.9779	0.0082	0.9794	0.8873	0.0093	0.8907
Tb	0.1138	0.0032	0.1137	0.1112	0.0046	0.1112
Dy	0.5217	0.0178	0.5192	0.4966	0.0110	0.4985
Ho	0.0728	0.0019	0.0726	0.0683	0.0035	0.0694
Er	0.1489	0.0008	0.1491	0.1251	0.0044	0.1262
Tm	0.0235	0.0016	0.0229	0.0195	0.0019	0.0194
Yb	0.1308	0.0085	0.1310	0.0981	0.0059	0.0978
Lu	0.0195	0.0010	0.0192	0.0157	0.0013	0.0155

KẾT LUẬN

Những kết quả nghiên cứu trình bày ở trên trên cho phép rút ra kết luận như sau:

1. Đã xác lập được các điều kiện tối ưu cho việc xử lý mẫu, tách và làm giàu các NTĐH bằng trao đổi ion trên cột, cho phép khắc phục các yếu tố ảnh hưởng và đảm bảo độ tin cậy của kết quả phân tích các NTĐH riêng biệt ở các gam nồng độ khác nhau trong mẫu địa chất và mẫu vật liệu hạt nhân.

2. Kết quả phân tích NTĐH bằng phương pháp quang phổ phát xạ ICP-AES do chúng tôi đề xuất đạt chất lượng tốt, sánh được với các phòng thí nghiệm có uy tín trên thế giới đã cung cấp những dữ liệu khoa học đáng tin cậy phục vụ công tác nghiên cứu điều tra, tìm kiếm, thăm dò, đánh giá tài nguyên khoáng sản của đất nước, đồng thời đã thực sự góp phần thúc đẩy tiến bộ kỹ thuật trong lĩnh vực phân tích các nguyên tố vết của ngành địa chất.

Tháng 7 - 2000

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **Françoise Catagrel and Christian Pin.** Major, Minor and Rare-Earth Element Determination in 25 Rock Standards by ICP-Atomic Emission Spectrometry. Geostandards Newsletter, vol 18, no 1, p.123-138, Avril 1994.
2. **Murty and Ramon M. Barnes.** Determination of trace rarre earth elements in uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Journal of analytical atomic spectrometry, April.1986.Vol.1.
3. **Kiyoshi Iwasaki, Hiroki Haraguchi.** Determination of rare earth elements in geological samples by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry after oxalate coprecipitation and cation-exchange colomn separation. Analytica Chimica Acta. 208, p. 163-172, 1988.
4. **Vu Hoang Minh, Trinh Thi Le Thu et al.** Application of ICP-Atomic Emission spectrometry for the determination of individual REEs in geological samples of Vietnam. Paper presenting at 3rd International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials (GEOANALYSIS 97) on 1-5 June 1997 at Vail, Colorado (USA).
5. **Vũ Hoàng Minh.** Tách và xác định riêng biệt các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp quang phổ plasma ICP-AES. Báo cáo tong kết đề án nghiên cứu khoa học, Ha noi -1997. Lưu trữ Địa chất số Th-14773089.

Bảng 6: Kết quả phân tích các NTĐH riêng biệt trong mẫu của các vòng thi *"Thử nghiệm thành thạo quốc tế"* bằng phương pháp quang phổ ICP (*)

Dữ liệu phân tích	Hàm lượng NTĐH (ppm) của mẫu GeoPT$_1$ - 1996														
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Giá trị phê chuẩn (C)	16.87	21.56	42.00	4.64	16.65	3.59	0.744	3.28	0.502	2.75	0.547	1.454		1.453	0.227
Giá trị của Việt nam	15.00	22.30	40.02	4.30	15.20	3.40	0.700	3.20	0.500	2.60	0.500	1.500	0.200	1.500	0.200
Z-score (Việt nam)	-2.13	0.7	-0.9	-1.1	-1.7	-0.8	-0.7	-0.3	0.0	-0.8	-1.0	0.4	no data	0.4	-1.2
Dữ liệu phân tích	Hàm lượng NTĐH (ppm) của mẫu GeoPT$_2$ - 1997														
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Giá trị phê chuẩn (C)	21.63	5.60	12.49		7.32	2.13	0.52	2.78	0.49	3.40	0.80	2.40	0.37	2.49	0.39
Giá trị của Việt nam	20.61	5.88	11.45	1.59	6.72	2.01	0.47	2.73	0.45	3.32	0.73	2.32	0.35	2.50	0.37
Z-score (Việt nam)	-0.94	0.81	-1.52		-1.38	-0.80	-1.09	-0.25	0.98	0.37	-1.00	-0.46	-0.61	0.07	-0.69
Dữ liệu phân tích	Hàm lượng NTĐH (ppm) của mẫu GeoPT$_3$ - 1998														
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Giá trị phê chuẩn (C)	30.93	27.71	60.2	7.92	33.35	8.7	2.23	7.26	1.11	6.09	1.21	3.06	0.427	2.52	0.372
Giá trị của Việt nam	33.1	28.51	60.6	8.73	33.54	8.86	1.97	6.96	1.08	5.78	1.37	2.92	0.35	2.51	0.36
Z-score (Việt nam)	1.47	0.6	0.15	1.75	0.12	0.33	-1.66	-0.7	-0.38	-0.83	1.65	-0.69	-0.43	-0.06	-0.36
Dữ liệu phân tích	Hàm lượng NTĐH (ppm) của mẫu GeoPT$_4$ - 1999														
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Giá trị phê chuẩn (C)	16.41	15.87	33.03	4.21	17.69	3.68	1.16	3.34	0.51	2.84	0.57	1.52	0.21	1.37	0.21
Giá trị của Việt nam	17.25	17.55	35.38	4.89	19.55	3.89	1.34	3.53	0.82	2.86	0.88	1.65	0.38	1.4	0.23
Z-score (Việt nam)	0.94	2.0	1.5	2.5	2.03	0.85	2.02	0.85	6.76	0.12	6.2	1.13	7.76	0.29	1.05

Giải thích: (*) Các vòng của cuộc thi *"Thử nghiệm thành thạo quốc tế"* do tạp chí *Geostandards Newsletter* và *Hội phân tích địa chất quốc tế* khởi xướng và phối hợp tổ chức từ năm 1996 với sự tham gia của nhiều phòng thí nghiệm có uy tín trên thế giới: GeoPT$_1$ với sự tham gia của 49 phòng thí nghiệm; GeoPT$_2$ với sự tham gia của 60 phòng thí nghiệm; GeoPT$_3$ với sự tham gia của 72 phòng thí nghiệm; GeoPT$_4$ với sự tham gia của 72 phòng thí nghiệm.

TIỂU BAN

CÁC PHƯƠNG PHÁP

PHÂN TÍCH VẬT LÝ

PHÂN TÍCH SỰ TẠO THÀNH DUNG DỊCH RẮN TRONG HỆ $LaCu_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ - CeO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ RƠNGHEN

Lê Văn Huấn, Lê Thị Cát Tường, Phạm Gia Ngữ, Nguyễn Việt Quang Hưng, Nguyễn Văn Châm, Trần Quế Chi

Viện Khoa học Vật liệu, Đường Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

ABSTRACT

In this paper the results of the study of the formation of solid solution in the system $LaCu_{0.5}Mn_{0.5}O_3$-CeO_2 are presented.

MỞ ĐẦU

Ngày nay vật liệu chứa đất hiếm được ứng dụng hầu như trong mọi lĩnh vực của khoa học và kinh tế quốc dân, ngay cả những lĩnh vực phát triển nhanh và mang lại hiệu quả kinh tế cao như công nghệ thông tin. Một trong những hướng cũng đặc biệt được nhiều người quan tâm là hướng công nghệ xúc tác bảo vệ môi trường mà tỷ trọng thương mại đất hiếm trong lĩnh vực này năm 1997 chiếm tới 44% [1], qua đó thấy được tầm quan trọng của chúng là rất lớn. Xúc tác khí thải các phương tiện giao thông và công nghiệp thường được chế tạo trên nền của các hợp chất đất hiếm phức tạp có cấu trúc spinel, perovskite, sphalerite, Fluorite ,v.v... Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu tương tác của hỗn hợp hai thành phần của xúc tác khí thải ô tô đã đăng ký patent US [2, 3] là CeO_2 - (CE) có cấu trúc dạng fluorite (CaF_2) và $LaCu_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ - (LCM) có cấu trúc dạng perovskite ($SrTiO_3$). Ý tưởng này xuất xứ từ hai nguyên nhân: về kinh tế thì Ce và La là hai nguyên tố tương đối rẻ so với các nguyên tố đất hiếm khác, trong đó Ce có trữ lượng lớn nhất và rẻ nhất, công nghệ làm sạch chúng tương đối hoàn thiện, về công nghệ thì CE khó chế tạo ở dạng compact, còn LCM chế tạo dễ dàng hơn, do vậy sự kết hợp là cần thiết.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu ban đầu được sử dụng như sau:

La_2O_3 - 98.7; $CuSO_4.5H_2O$ - PA, $MnSO_4.4H_2O$ - PA, CeO_2 - 99,7%. Hợp chất LCM được chế tạo theo phương pháp Sol-gel [4], sau khi chế tạo được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen để kiểm tra độ hoàn hảo của quá trình và hợp chất nhận được. Các mẫu CE trước khi trộn với LCM phải hoạt hóa để tăng khả năng tương tác, vì CeO_2 là hợp chất khá bền ở khoảng nhiệt độ dưới 1200°C. Để nghiên cứu khả năng tương tác và tạo thành dung dịch rắn giữa (hai cấu tử) - LCM và CE chúng tôi chuẩn bị tất cả gồm 11 mẫu với các thành phần X_1 - 0% (CE); X_2 - 1%; X_3 - 3%; X_4 - 5%; X_5 - 30%; X_6 - 50%; X_7 - 70%; X_8 - 95%; X_9 - 98%; X_{10} - 99% và X_{11} - 100% (CE). Các mẫu với thành phần như trên được trộn đều và ép viên, sau đó nung ở 1000°C trong vòng 6 tiếng. Kiểm tra độ đồng đều một số mẫu được chuẩn bị bằng phương pháp Sol-gel và kết quả cũng giống như phương pháp gốm thông thường. Các mẫu sau khi chuẩn bị xong được ghi phổ nhiễu xạ Ronghen trên máy SIEMENS - D 5000 của Cộng hoà Liên bang Đức, bức xạ CuKα. Hằng số mạng

được tính toán và xử lý chính xác theo phương pháp Nelsson và Rayli [5] theo chương trình WIN - METRIC của hãng SIEMENS chuyển giao hoặc theo công thức $a = f\{\frac{1}{2}(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta})\}$ ngoại suy trên góc lớn, (trong đó θ - góc nhiễu xạ).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ Ronghen của các mẫu X_1 đến X_{11} được liệt kê dưới dạng biểu bảng (Bảng 1, 2 và 3), ngoài ra giản đồ các mẫu X_1 (LCM- sạch), X_{11} (CE - sạch) và hỗn hợp 50% CE được trình bày nguyên bản (xem hình trang sau). Khoảng cách mặt d(A°) ứng với chỉ số Muller hkl của CE được tra từ sổ tay tra cứu, được cung cấp bởi hãng Siemens, còn các chỉ số hkl ứng với khoảng cách mặt d(A°) của LCM không có trong sổ tay tra cứu, vì đây là hợp chất mới hoàn toàn, do đó chúng tôi xác định bằng phương pháp ngoại suy, như đã trình bày trong [4].

Bảng 1: Các thông số về nhiễu xạ Ronghen của các mẫu (Phần nền của LCM) (*)

Mẫu		X_1		X_2		X_3		X_4		Pha
N_0	hkl	d (A°)	I/I_0	d (A°)	I/I_0	d (A°)	I/I_0	d (A°)	I/I_0	
1	100	3,8890	13,6	3,8867	14,5	3,8869	13,5	3,8884	12,4	LCM
2	110	2,7500	100,0	2,7483	100,0	2,7485	100,0	2,7495	100,0	LCM
3	111	2,2453	20,0	2,2440	20,5	2,2441	19,5	2,2450	19,3	LCM
4	200	1,9445	50,9	1,9433	47,7	1,9435	51,8	1,9442	50,4	LCM
5	210	1,7392	12,0	1,7382	10,1	1,7383	11,4	1,7389	11,0	LCM
6	211	1,5877	49,5	1,5867	50,1	1,568	50,8	1,5874	49,0	LCM
7	220	1,3750	25,4	1,3741	23,7	1,3742	26,3	1,3748	26,0	LCM
8	221	1,2963	9,0	1,2956	10,0	1,256	9,2	1,2961	9,0	LCM
9	310	1,2298	23,3	1,2291	23,1	1,2292	23,9	1,2296	22,8	LCM

(*) Không có pha mới

Bảng 2: Các thông số nhiễu xạ Ronghen các mẫu (Phần nền của CeO_2) (**)

Mẫu		X_8		X_9		X_{10}		X_{11}		Pha
N_0	hkl	d (A°)	I/I_0	d (A°)	I/I_0	d (A°)	I/I_0	d (A°)	I/I_0	
1	111	3,124	100	3,123	100	3.123	100	3.123	100	CE
2	200	2,706	30	2,705	30.2	2.705	30.1	2.708	30	CE
3	220	1,914	95	1,913	90	1.913	90	1.913	98	CE
4	311	1,632	85	1,632	95	1.632	95	1.632	95	CE
5	222	1,562	22	1,562	22	1.562	22	1.563	23	CE
6	400	1,354	24	1,353	23	1.353	26	1.353	25	CE
7	331	1,242	55	1,242	54	1.242	55	1.242	55	CE
8	420	1,210	40	1,210	41.5	1.210	40.5	1.211	40	CE

(**) Không có pha mới

Thấy rằng các chỉ số Muller hoàn toàn thoả mãn với quy tắc "đập tắt" của mạng không gian Pm 3m với hkl bất kỳ số chẵn hay lẻ, miễn là thoả mãn công thức:

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

với số đơn vị phân tử trong ô mạng z = 1, tỷ trọng Ronghen xấp xỉ ≈ 7g/cm^3 và hằng số mạng a biến thiên từ 3,88A° lên 3,90A° từ mẫu X_1 đến mẫu X_4. Qua đó thấy rằng

một phần Ce xâm nhập vào ô mạng của LCM tuy thế trong phạm vi thành phần này (từ 0 - 5% CE) không xuất hiện pha mới, chứng tỏ đã tạo thành dung dịch rắn trên cơ sở của LCM. Các thông số nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên nền của CE (X_8 đến X_{11}, thành phần 95, 98, 99 và 100% CE) được trình bày trên Bảng 2.

Bảng 3: Các thông số nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trong hỗn hợp LCM - CE (30% - 70% CE)

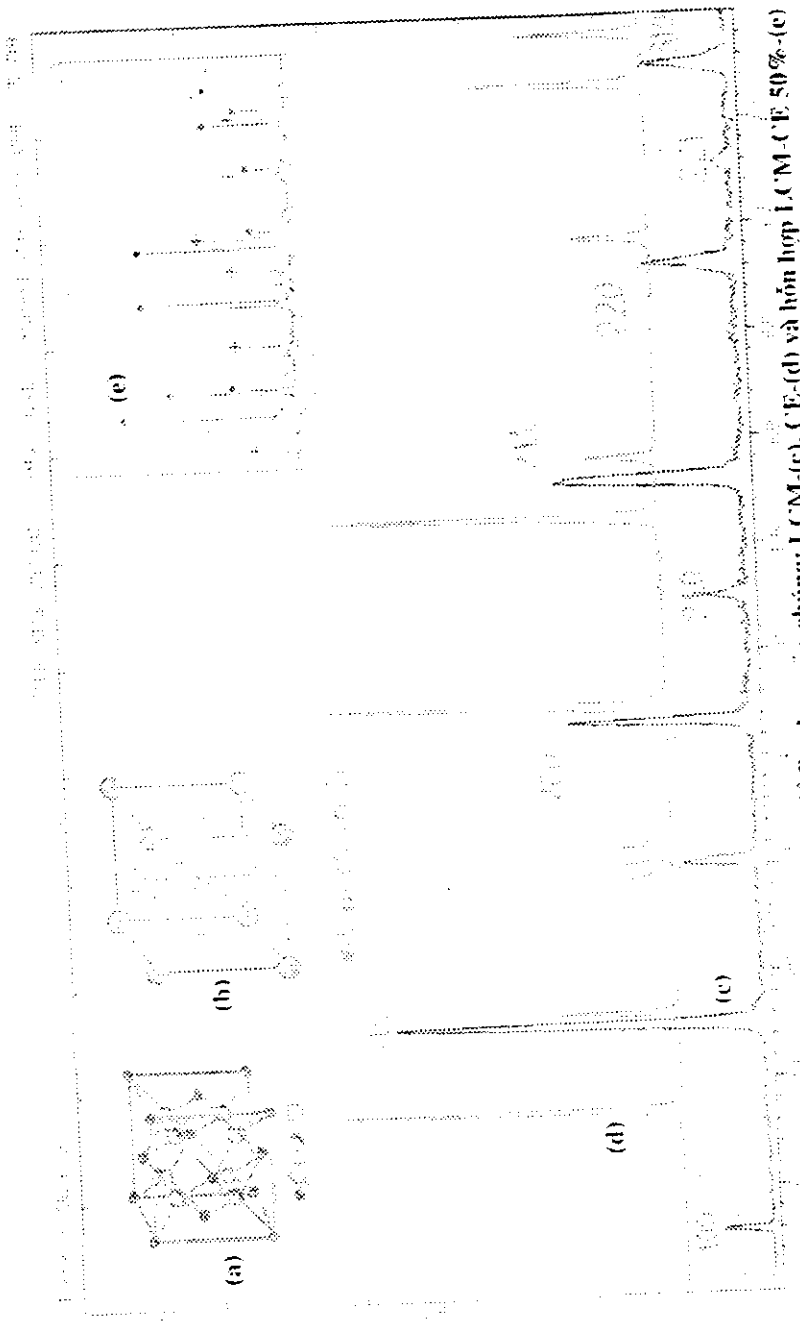
Mẫu	X_5			X_7		
No	d (A^0)	I/IO	Pha	d (A^0)	I/I_0	Pha
1	3,885	10	LCM	3,123	100	CE
2	3,124	50	CE		5	0
3	2,749	100	LCM	2,760	3	LCM
4	2,706	11	CE	2,705	30	CE
5	2,247	12	LCM	2,256	2	LCM
6	1,946	50	LCM	1,943	3	LCM
7	1,914	48	CE	1,913	90	CE
8	1,742	10	LCM	(***)	3	Không xác định
9	1,632	45	CE	-	3	Không xác định
10	1,588	52	LCM	-	3	Không xác định
11	1,562	10	CE	1,632	92	CE
12	1,376	18	LCM	1,562	22	CE
13	1,354	9	CE	-	2	0
14	1,299	13	LCM	1,353	25	CE
15	1,242	18	CE	1,242	55	CE
16	1,230	16	LCM	1,211	38	CE
17	1,210	12	CE			

(***) Chưa đánh giá được

Thấy rằng khu vực này ngoài pha CE, không có pha mới xuất hiện, đây cũng chính là dung dịch rắn trên nền của CE. Tuy nhiên, ở vùng này hằng số mạng a = 5,411A^0 của CE hầu như không thay đổi, kể cả cường độ của các phổ nhiễu xạ. Ngược lại trong khu vực từ 30% đến 70% CE ngoài hai pha LCM và CE tồn tại còn xuất hiện pha mới không xác định, tuy nhiên sự xuất hiện này rất mờ nhạt. Một điều đáng lưu ý là pha CE luôn luôn lấn át pha LCM trong khu vực này (xem hình (e) và bảng 3). Đây là vấn đề rất lý thú, mà có thể giải thích được thông qua cấu tạo mạng không gian của hai cấu tử trên xem hình (a) và (b) . Cấu trúc lý tưởng perovskite của LCM khó có thể nhét thêm Cerium biến đổi hoá trị từ 3^+ đến 4^+, trong khi đó các nguyên tố Mn và Cu lại biến đổi hoá trị dễ dàng [6] để điền vào vị trí Ce trong mạng CeO_2 không hoàn hảo và có hoá trị biến đổi từ 3^+ lên 4^+.

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen đã nghiên cứu các vùng tồn tại dung dịch rắn trong hệ $LaCu_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ - CeO_2, sự hình thành khá lý thú. Nghiên cứu này rất có ích trong công nghệ chế tạo vật liệu nếu muốn sử dụng La và Ce đồng thời trong cùng một mục đích.



Mạng không gian CE-(a), LCM-(b) và giản đồ Raghen của chúng; LCM-(c), CE-(d) và hỗn hợp LCM-CE 50%-(e)
+ - Pha LCM; . - Pha CE

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1- Ric - News, IOWA state University, 1998.
2. US patent N^{0} 4045375
3. US patent N^{0} 3907710
4. Le Van Huan, Com. in Physics, V.2, N.3, 1992. p. 85 - 89.
5. Umanskii J. S; Rentghenographia Metallov i poluprovodnikov, Moskva, 1969.
6. Coey J. D, Viret M. and Von Molnar S, Advances in Physics, V. 48, N.2. 1999.

VẬT LIỆU POLYME TRÊN CƠ SỞ VINYLSACARIT
II- BẢO VỆ NHÓM HYDROXYL CHO 2,3:4,5-DI-O-ISOPROPYLIDEN -1(4-VINYL PHENYL)-D-GLUCO(D-MANNO)-PENTITOL

POLYMER MATERIAL BASED ON VINYLSACCHARIDE
II- PROTECTING FOR HYDROXYL GROUP OF 2,3:4,5-DI-O- ISOPROPYLIDEN -1-(4-VINYL PHENYL)-D-GLUCO(D-MANNO)-PENTITOL

VÕ THÀNH PHONG
Viện Khoa học Vật liệu - Trung tâm KHTN và CNQG

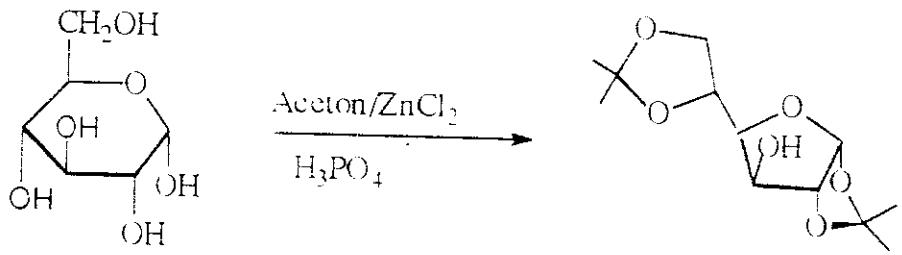
SUMMARY

2,3;4,5 Di-O-isopropyliden-1-(4-vinyl phenyl)-D-Gluco(D-Manno)-pentitol or arasty is a new Vinylsaccharide with a wide range of application. In order that anionic polymerization of arasty takes place, a hydroxyl group of arasty should be protected. The selection of three protective groups including Acetat, Trimethylsilyl (TMS) and t- Butyldimethylsilyl (TBDMS) has been conducted. The protection for OH group of arasty as well as the cleavage of these three groups has been investigated. The careful studies have shown that only TMS and TBDMS groups can function effectively to protect for hydroxyl group.

I - MỞ ĐẦU :

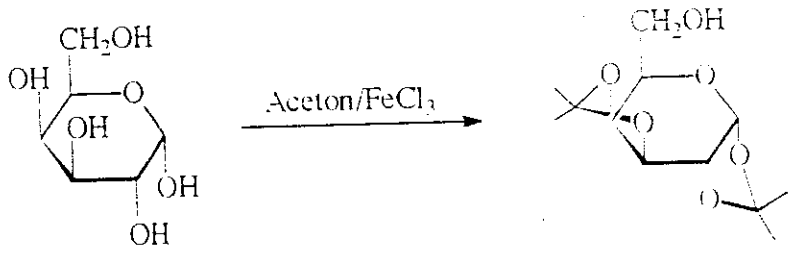
Một vấn đề lớn khi tổng hợp vinylysacarit là làm sao gắn các hợp chất có chứa nối đôi một cách chọn lọc vào hợp chất mono- hoặc disacarit. Phân tử hydrat cacbon có rất nhiều nhóm chức, đặc biệt là các nhóm OH, những nhóm này dễ gây ra các phản ứng phụ trong quá trình tổng hợp như phản ứng andol hoá, enol hóa, ngăn cản phản ứng với các tác nhân grinha.

Một phương pháp tổng hợp rất có hiệu quả để hạn chế những điều này đó là khoá hầu hết các nhóm OH, chỉ để lại một vị trí duy nhất để có thể gắn được nhóm vinyl. Thông thường nhóm khoá hay được dùng là nhóm isopropyliden, bởi vì nhóm này khoá từng nhóm OH một, chúng tương đối ổn định, không có sự chuyển vị, và nhất là rất dễ dàng được mở lại sau khi kết thúc quá trình tổng hợp theo mong muốn. Một số hợp chất diisopropylidensacarit của D- glucozơ, D-galactozơ, đã được biết đến trong các tài liệu tham khảo [1,2]:



α-D-Glucozơ

1,2:5,6- Diisopropyliden-α-D-glucofuranozơ

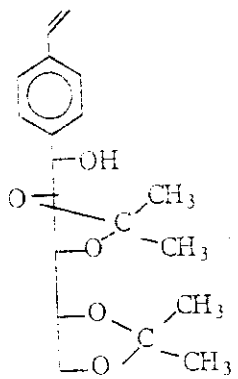


α-D-Galactozơ

1,2:3,4-Diisopropyliden-α-D-galactopyranozơ

Nhóm OH tự do còn lại trong diisopropylidensacarit có thể phản ứng tiếp dễ dàng với một số hợp chất có chứa nối đôi khác, từ đó tiếp theo bằng phương pháp trùng hợp gốc tạo ra polyme.

2.3: 4.5-Di - O - isopropyliden -1-(4-vinylphenyl)-D-gluco(D-manno)- pentitol hay **arasty** là một vinylsacarit mới được tổng hợp qua nhiều giai đoạn phản ứng , đi từ D-gluconlacton. Hợp chất này khi được trùng hợp thành polyme đã cho thấy có nhiều khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau.



Arasty

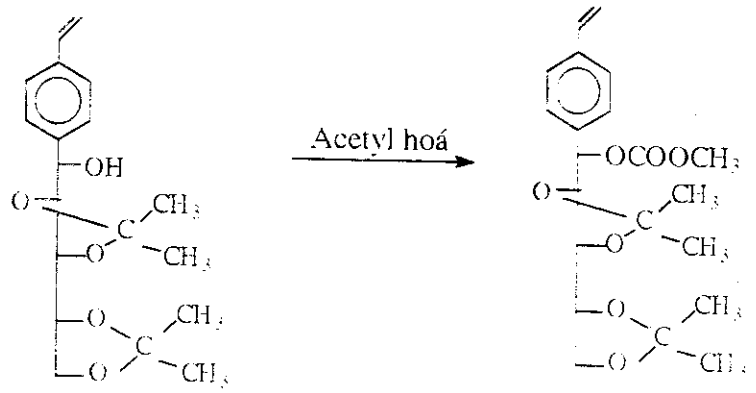
Để phản ứng trùng hợp anion của arasty có thể thực hiện được thì nhất thiết nhóm OH của arasty phải được bảo vệ, bởi nếu không thì để proton hoá nhóm hydroxyl ngay lập tức sẽ dập tắt các trung tâm anion của các tác nhân khơi mào trùng hợp và phản ứng phát triển mạch polyme không xảy ra được. Ở đây ta không thể nào tục sử dụng nhóm isopropyliden để khoá nhóm OH được nữa do chỉ còn có một nhóm hydroxyl tự do ,mà phải lựa chọn các nhóm bảo vệ khác phù hợp hơn .

Trên thế giới hiện nay, những công trình nghiên cứu tổng hợp hữu cơ có liên quan đến vấn đề bảo vệ nhóm OH thì rất nhiều, nhưng tài liệu giới thiệu tỉ mỉ, chi tiết và hệ thống hoá thì lại rất ít, vì vậy lựa chọn một vài nhóm cho phù hợp để khảo sát là cần thiết. Mục đích bảo vệ nhóm OH của arasty là để có thể thực hiện phản ứng trùng hợp anion, do đó phần nghiên cứu này của chúng tôi không tập hợp tất cả các chất có khả năng bảo vệ nhóm OH mà chỉ giới thiệu kết quả nghiên cứu đạt được với một vài chất hiệu quả nhất.

II- KẾT QUẢ

Chúng tôi lựa chọn 3 nhóm chức được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay để bảo vệ một nhóm hydroxyl

1) Nhóm Acetat (CH_3COO-) : có nhiều chất để đưa nhóm Acetat vào nhưng sử dụng phương pháp của G. Stok[3] là tương đối đơn giản. Phản ứng acetyl hoá arasty được thực hiện với anhydric acetic và pyridin, dung môi clorofom.



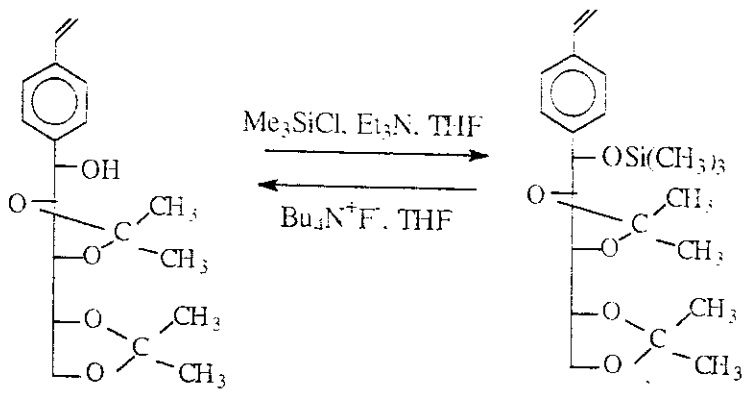
Arasty — Acetat- Arasty

Phản ứng thực hiện ở nhiệt độ tương đối thấp (-7°C) và kéo dài thời gian tới 20 giờ thì độ chọn lọc cao, hiệu suất chỉ đạt 70%. Trên phổ NMR ^1H của acetat - arasty còn xuất hiện pic nhỏ ở δ =3,21ppm (pic của nhóm OH) chứng tỏ trong quá trình làm sạch vẫn còn lẫn arasty. Phổ IR của actat- arasty có dải rộng ,cường độ yếu ở vùng 3450 cm^{-1} là pic của liên kết cầu hydro hoặc của nhóm OH còn xuất hiện .

Qua các thông số trên, chúng tôi nhận thấy việc sử dụng acetat để khoá nhóm OH trong arasty không phải là tốt lắm (hiệu suất thấp, sản phẩm còn có cả nguyên liệu đầu), do vậy không khảo sát phản ứng ngược với với phản ứng đầu là mở khoá nhóm OH nữa .

2) Nhóm Trimetylsilyl (TMS-)

Tác nhân silyl hoá là trimetylsily clorua, xúc tác trietylamin trong dung môi THF. Phản ứng diễn ra tương đối dễ dàng ở nhiệt độ phòng (25°C) qua một ngày [4].



Arasty — TMS – Arasty

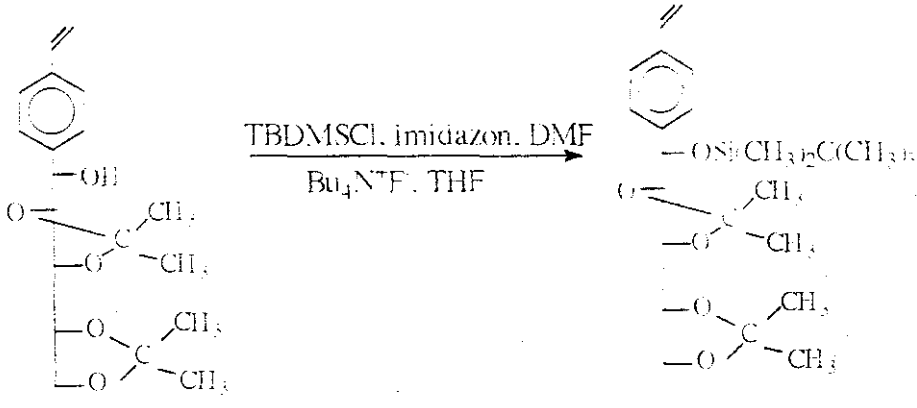
Phổ NMR^{1}H của TMS-arasty có thể thấy rất rõ là dù không dùng Tetrametyl silan làm chất chuẩn khi đo thì vẫn xuất hiện pic rất mạnh ở δ=0.35ppm. Ngoài ra phổ NMR^{1}H của TMS- arasty còn thấy biến mất 2 pic ở δ=3.21ppm và δ= 4.67ppm (pic của nhóm OH), điều này chứng tỏ nhóm OH của arasty đã được thay thế hoàn toàn bằng nhóm TMS. Hiệu suất phản ứng đạt tới 90% .

Chúng tôi cũng tiến hành phản ứng ngược lại là mở khoá nhóm OH.Trong hai điều kiện để thuỷ phân liên kết silyete thì điều kiện trong dung môi proton (Na_2CO_3 trong CH_3OH hoặc NH_4Cl trong THF - nước) thực hiện rất khó khăn, sản phẩm phản ứng có cả hợp chất tetrahydropinran vòng. Điều kiện thứ hai là trong hệ không chứa proton ($Bu_4N^+F^-$) thực hiện dễ dàng hơn, điều này được giải thích là do năng lượng của liên kết Si-F cao (135 kcal/ mol)[5].

3) Nhóm t- Butyldimetylsilyl (TBDMS):

TBDMS thuộc loại nhóm bảo vệ quan trọng nhất trong hoá học hydrat cacbon, do đó chúng tôi đã đưa nhóm này vào phần khảo sát nghiên cứu [6].

Phương pháp chung để tiến hành khoá nhóm OH bằng TBDMS là thực hiện phản ứng với t- butyldimetylsilyl clorua và imidazon trong dung môi dimetylfoemamid ở 35°C trong 10 giờ [7]. Tuy nhiên sản phẩm TBDMS-arasty theo quy trình này sau khi làm sạch qua sắc kí cột, kiểm tra trên sắc kí lớp mỏng và bằng phân tích IR, NMR^{1}H cho thấy arasty đã bị trùng hợp một phần thành polyarasty.Vì vậy thực hiện phản ứng của arasty với TBDMS chỉ ở nhiệt độ thường (20°C- 25°C) trong 20 giờ cho kết quả tốt hơn.



Arasty TBDMS – Arasty

Cũng giống như TMS, khi không dùng chất chuẩn ngoài thì trên phổ NMR^{1}H của TBDMS -arasty vẫn xuất hiện các pic rất mạnh ở δ = 0,3 ppm. Theo E.J.Corey [7], phản ứng khoá nhóm OH bằng TBDMSCl đạt hiệu xuất > 96% nhưng thực tế áp dụng với arasty chỉ đạt 80% nghĩa là thấp hơn dùng TMS (90%). Điều này theo chúng tôi là do sự cồng kềnh không gian của TBDMS lớn hơn TMS dẫn đến khả năng tấn công vào nhóm OH trong arasty của TBDMSCl yếu hơn TMSCl.

Phản ứng mở khoá nhóm OH của TBDMS-arasty cũng sử dụng tetrabutylamoni fluorid trong tetrahydrofuran ở 25° với thời gian 1giờ giống như mở khoá với TMS -arasty. Hiệu suất 90%.

Với việc sử dụng các nhóm chức là TMSCl và TBDMSCl để bảo vệ nhóm OH trong arasty, chúng ta thấy các phản ứng khoá và mở khoá nhóm hydroxyl diễn

ra khá dễ dàng, hiệu suất cao, độ sạch sản phẩm cũng lớn và vì vậy việc đưa một trong hai nhóm này gắn vào arasty nhằm thực hiện phản ứng trùng hợp tiếp theo là hoàn toàn tốt .

III- THỰC NGHIỆM :

Phổ cộng hưởng từ proton (NMR^{1}H) được ghi trên máy Vavian VXR 300 (300MHz) với chất chuẩn là tetranmetylsilan (0,00 ppm) và dung môi $CDCl_3$ .Phổ IR ghi trên máy Perkin Elmer Radio Recording Infrared Spectrophotometer 1420.

1) Tổng hợp acetat- arasty theo quy trình của G. Stork[3]:

Sản phẩm là chất lỏng nhớt, Đs 145_0C (0,1mbar)

Hiệu suất phản ứng : 70%

Phổ IR: $1/\lambda(cm^{-1})$ = 3500 yếu (νOH), 3080 (νC=CH_2), 1720 (νC=O), 1630(νC=C), 1510 (νC=Carom.), 1380(νC(CH_3)$_2$),1140 (νC-O)

Phổ NMR-^{1}H:δ(ppm)=1.22, 1.26(s,3H, COOC$\underline{H}_3$), 1.36, 1.45 (s,12H, 4CH_3), 3.21(d,$J_{1.OH}$ = 7.7Hz,OH), 4.85(dd,1H), 5.22, 5.23(2dd, Jgem=0.9Hz, Jcis=10.9Hz, 1H, CH=C$\underline{H}_2$), 5.74(d, Jtrans = 17.7Hz, 1H, C$\underline{H}$ =CH_2) ,7.43(m,4H, arom.H)

2) Tổng hợp TMS-Arasty dựa theo quy trình của D. J. Corey [4].

Sản phẩm là tinh thể kết tinh màu trắng, Đnc 80^{0}C.

Hiệu suất phản ứng: 90%

Phổ IR: $1/\lambda$ (cm^{-1})= 2970, 2920, 2880 (νCH_3/CH_2), 1625(νC=C), 1510(νC= Caromat.), 1370, 1380(ν C(CH_3)$_2$), 1250, 840,755(νSi(CH_3)$_3$), 1070(νSi-O)

Phổ MNR-^{1}H: δ(ppm) = 0.35(s,9H, Si(CH_3)$_3$), 1.35, 1.41(ss, 12H, 4CH_3), 3.8 - 4.2(m, 5H), 4.83(dd, 1H), 5.20, 5.23 (2dd, Jgem = 0.9Hz, Jcis = 10.9Hz, 1H, CH = C$\underline{H}_2$), 5.74(d, Jtrans = 17.7Hz, 1H, C$\underline{H}$ = CH_2),7,45 (m,4H, arom.H).

* Mở khoá nhóm OH của TMS-Arasty dựa theo quy trình của E. J.Corey[4].

Hiệu suất phản ứng mở khoá : 90%

3) Tổng hợp TBDMS- Arasty theo qui trình của E. J. Corey và A. Venkateswarlu [7], chỉ thay đổi nhiệt độ phản ứng tiến hành ở 25^{0}C và thời gian kéo dài tới 20 giờ.

Sản phẩn là tinh thể trắng, Đnc 82^{0}C

Hiệu xuất phản ứng : 90%

Phổ IR: $1/\lambda(cm^{-1})$=2950,3030($\nu CH_3/CH_2$),1625($\nu C=C$),
1500($\nu C=C$aromat.),1370, 1380($\nu C(CH_3)_2$),
1365($\nu C(CH_3)_3$),1250, 830 ($\nu Si(CH_3)_2$),1060($\nu Si-O$)

Phổ NMR$_1$H:δ(ppm)= 0.3(s,6H,$Si(CH_3)_2$), 1.22(s,9H, $C(CH_3)_3$,1.36, 1.40
(ss,12H,$4CH_3$), 3.82 - 4.2(m,5H),4.82(dd,1H),5.20,
5.24(2dd,Jgem = 0,91Hz, Jcis = 10,8Hz, 1H, $CH = C\underline{H}_2$)
5.75(d, Jtrans =17.5Hz, 1H, $C\underline{H} = CH_2$), 7.45(m,4H, arom.H)

* Mở khoá nhóm OH của TBDMS- Arasty tiến hành theo quy trình của E. J.Corey và A.Venkateswarlu [8].

Hiệu suất phản ứng mở khoá : 95%

IV- KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu sử dụng ba nhóm chức là Acetat, Trimetylsilyl, t-Butyldimetylsilyl để khoá nhóm OH của arasty.

2. Các kết quả phân tích hoá học và phương pháp hoá lý đã xác nhận cấu tạo của các hợp chất tổng hợp ra.

3. Chỉ nên dùng 2 nhóm là Trimetylsilyl (TMS) và t- Butyldimetylsilyl (TBDMS) để bảo vệ nhóm hydroxyl là hiệu quả nhất.

Cuối cùng, tôi xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ của giáo sư G.Wulff ở viện hoá hữu cơ-cao phân tử trường đại học tổng hợp Duesseldorf đã tạo điều kiện phòng thí nghiệm và hoá chất để tôi hoàn thành nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P.P. Sinhg, M.M. Gharia, F.Dasgupta, H.C.Srivastava, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 439.

2. G. Kossmehl, T. Volkheimer, *Liebigs Ann. Chem.*, (1989) 1127.

3. G.Stork, T.Takahashi, I.Kawamoto and T.Suzuki, *J.Am.Chem.Soc*, (1987), **100**, 8272.

4. E. J.Corey and B.B. Snider, *J.Am.Chem.Soc*, (1972), **94**, 2549.

5. C.S. Kraihanzel and T.E.Poist, *J.Organometal. Chem.*, (1967), **8**,239.

6. T.W.Greene and Peter G.M..Wuts, *Protective groups in organic synthesis*, (1991) .77.

7. E. J. Corey and A.Venkateswarlu, *J.Am.Chem.Soc.*, (1972), **94**, 6190.

8. E. J. Corey and A. Venkateswarlu, *J.Am.Chem.Soc.*, (1972), **94**, 6191.

XÁC ĐỊNH URANIUM, THORIUM TRONG KHẨU PHẦN ĂN (KPA) CỦA NGƯỜI VIỆT NAM BẰNG PHƯƠNG PHÁP KÍCH HOẠT NƠTRON CÓ XỬ LÍ HOÁ

DETERMINATION OF URANIUM, THORIUM IN VIETNAMESE DIET SAMPLES BY RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Nguyễn Ngọc Tuấn, Nguyễn Mộng Sinh, Nguyễn Giảng
Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Đà lạt

SUMMARY

Radiochemical Neutron Activation Analysis has been studied and applied for the determination of elements U, Th in Vietnamese dietary samples at Nuclear Research Institute.

Analyzed sample was heated for 8 h. at about 550°C and was dissolved in 1N HNO_3. U^{238}, Th^{232} were co-precipitated with $Al(OH)_3$ at pH = 8. After irradiation, Np^{239} was extracted with 10 Vol. % tributyl phosphate in kerosene in acid medium of 5 N HNO_3 and Pa^{233} was absorbed on MnO_2 column in medium of 10N HNO_3. Pa^{233} was eluted by 50 ml 0.2 M NH_4F.

The accuracy of method was checked by the analysis of reference material and obtained values of these elements were in good agreement.

I. MỞ ĐẦU

Quá trình tương tác của các nhân phóng xạ lên các hệ môi sinh là một trong các quá trình tương tác diễn ra hetỏ sức phức tạp, đang được nhiều nhà khoa học về lĩnh vực môi trường quan tâm nghiên cứu. Việc xác định hàm lượng các nhân phóng xạ trong các mẫu môi trường, đặc biệt trong lương thực và thực phẩm là vô cùng quan trọng. Tuy nhiên hàm lượng các nguyên tố trên thường ở mức thấp 10^{-6} ppm-10^{-9} ppm [1,2], nên việc xác định chúng gặp nhiều khó khăn.

Ngày nay nhiều phương pháp phân tích đã được phát triển và đang được sử dụng để định phân chúng. Trong công trình trước [3], chúng tôi đã giới thiệu cách xác định Uranium và Thorium trong các mẫu khẩu phần ăn của người Việt nam bằng phương pháp khối phổ kế (ICP-MS). Trong công trình này chúng tôi tiếp tục giới thiệu phương pháp phân tích kích hoạt nơtron có xử lý hóa để xác định U, Th trong đối tượng trên

Phương pháp phân tích kích hoạt Nơtron có xử lý hoá là một trong những phương pháp có độ nhạy và độ chính xác cao.[4]

Bản chất của phương pháp là đo hoạt độ phóng xạ của các đồng vị ^{239}Np, ^{233}Pa được sinh ra khi chiếu xạ mẫu phân tích trên lò phản ứng hạt nhân:

- $^{238}U\ (n,\gamma)\ ^{239}U \rightarrow\ ^{239}Np$
- $^{232}Th\ (n,\gamma)^{233}Th \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}Pa$

Bằng các kỹ thuật tách chiết khác nhau, các nhân phóng xạ được tách khỏi mẫu. Đo hoạt độ phóng xạ của các đồng vị trên trong mẫu đã tách và mẫu chuẩn sẽ tính được hàm lượng các nguyên tố U, Th có trong mẫu phân tích.

II. THỰC NGHIỆM

1. Dụng cụ và hoá chất

a. Dụng cụ:

- Hệ phổ kế gamma nối với detector Ge(Li)
- Lò nung (0-1100°C)
- Tủ sấy

- Phễu chiết, chén bạch kim, các loại cốc thủy tinh chịu nhiệt.

b. Hoá chất:

- HNO_3, HCl, H_2SO_4, TBP/dầu hỏa... Đều là hóa chất tinh khiết phân tích.
- Các dung dịch chuẩn của U, Th 1mg/ml được chuẩn bị từ các loại muối tinh khiết phân tích và được bảo quản trong tủ lạnh.
- MnO_2 được chuẩn bị bằng cách cho $MnSO_4$ tác dụng với $KMnO_4$. Lọc rửa kết tủa, để khô tự nhiên.

2. Cách lấy và chuẩn bị mẫu:

Mẫu được lấy theo khẩu phần ăn hàng ngày cho từng nhóm dân cư thuộc các vùng khác nhau: Hà nội, Vĩnh phú, Nam định, Hải phòng, Nghệ an, Huế, Đà nẵng, Nha trang và thành phố Hồ Chí Minh. Sau đó mẫu được sấy khô ở 60^0C trong thời gian 5 - 6 ngày. Sau khi sấy khô, mẫu được nghiền mịn và được đựng trong lọ polyethylen, bảo quản trong tủ lạnh.

III. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1 Quy trình phân tích.

a. Xác định Uranium và Thorium.

Cân khoảng 2 - 3gam mẫu thức ăn đã được chuẩn bị ở mục 2 cho vào chén platin. Nung mẫu ở 550^0C trong thời gian 6-8 giờ. Sau khi để nguội hoàn toàn, mẫu được hoà tan bằng HCl loãng, cho vào mẫu 5 ml dung dịch 5%$AlCl_3$, thêm từ từ dung dịch NH_4OH loãng cho đến pH=8, đun nóng và lọc kết tủa, sấy khô, đóng gói. Mẫu được chiếu trên lò phản ứng hạt nhân Đà lạt trong thời gian 20 giờ.

Dùng micropipet lấy 5 µl dung dịch chuẩn U, Th 0.1mg/ml được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn đã chuẩn bị ở trên tẩm lên giấy lọc, để khô không khí, sau đó cho giấy vào tuí polyethylen, hàn kín. Chiếu mẫu chuẩn trên lò phản ứng hạt nhân trong thời gian 20 giờ.

- Xác định Uranium:

Sau khi chiếu 2-3 ngày, mẫu được chuyển vào cốc thủy tinh và được hòa tan bằng HCl (1:1) cô mẫu trên bếp cách cát cho đến trạng thái sệt.Thêm vào 5 ml 5M HNO_3, đun nhẹ cho đến khi mẫu hòa tan hoàn toàn, lấy mẫu ra để nguội, chuyển toàn bộ mẫu vào phễu chiết. Cho vào phễu chiết 10 ml 10% TBP / dầu hỏa, lắc mạnh trong 5 phút, tách pha hữu cơ cho vào ampoule có nắp đậy và tiến hành đo hoạt độ phóng xạ của Np^{239} trên máy đo biên độ đa kênh tại đỉnh 228keV - 278 keV.

- Xác định Thorium:

Sau khi để nguội hai tuần mẫu được chuyển vào cốc thủy tinh dung tích 50 ml và được hòa tan bằng HCl (1:1). Sau khi cô mẫu trên bếp cách cát đến trạng thái sệt, thêm vào mẫu 10 ml 10M HNO_3 lắc nhẹ cho mẫu tan hoàn toàn, cho qua cột trao đổi có chứa MnO_2. Cho tiếp qua cột 20 ml 10M HNO_3 nữa. Pa^{233} được giải chiết bằng 50 ml dung dịch NH_4F 0.2N. Cô cạn dung dịch còn khoảng 5ml, cho vào ampoule có nắp đậy, tiến hành đo hoạt độ phóng xạ của Pa^{233} trên máy biên độ đa kênh tại đỉnh 312 keV.

Mẫu chuẩn cũng được làm hoàn toàn tương tự như trên, sau đó đo hoạt độ phóng xạ của mẫu chuẩn tại các đỉnh 312 keV, 228 keV và 278 keV.

Hiệu suất tách đối với Uranium là: 94,2%, đối với Thorium là: 95,4%

3.2. Kết quả phân tích hàm lượng U, Th, trong các mẫu khẩu phần ăn

Kết quả phân tích nhận được ở bảng 1 cho thấy hàm lượng của Uranium ở các vùng khác nhau ở mức picrogam (ppb), còn Th ở mức 0.01ppm.

Hàm lượng của Th và U trong các mẫu khẩu phần ăn ở bảng 1 cho thấy hàm lượng trung bình của các nguyên tố này thay đổi từ miền này đến miền khác phụ thuộc vào điều kiện địa lý, điều kiện kinh tế và từng loại thực phẩm.

Hàm lượng U và Th ở phía bắc cao hơn phía nam. Điều này có thể giải thích là khu vực phía bắc có nhiều mỏ U, Th và đất hiếm hơn. Những nguyên tố này thâm nhập vào cơ thể động vật qua đường tiêu hóa và vào thực vật qua con đường trao đổi chất.

Bảng 1: Mức xâm nhập hàng ngày Uranium và Thorium đối với một số nhóm dân cư trong những vùng được lựa chọn (số mẫu lấy phân tích cho từng khu vực: n=25)

Khu vực	Giá trị	U(µg/ ngày)	Th (µg/ ngày)
Hà Nội	-Trung bình	1.5 ± 0.20	11.3 ± 1.40
	-Thấp nhất	1.1± 0.16	8.0 ± 1.00
	-Lớn nhất	2.4 ± 0.25	15.2 ± 1.60
Thành phố HồChí Minh	-Trung bình	1.2 ± 0.15	7.8 ± 0..95
	-Thấp nhất	0.6± 0.09	2.5 ± 0.40
	-Lớn nhất	3.6± 0.40	14.2 ± 1.50
Vĩnh Phú	-Trung bình	1.7± 0.21	15.2 ± 1.40
	-Thấp nhất	0.6± 0.08	6.8 ± 0.90
	-Lớn nhất	3.0± 0.36	24.0 ± 2.80
Đà Lạt	-Trung bình	0.6± 0.08	4.6 ± 0.60
	-Thấp nhất	0.4± 0.06	3.0 ± 0.50
	-Lớn nhất	0.9± 0.12	6.6 ± 0.90

Kết quả nhận được ở bảng 2 cho thấy số liệu phân tích U, Th bằng phương pháp kích hoạt nơtron (RNAA) được thực hiện tại Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà lạt, Việt nam và số liệu phân tích U, Th bằng phương pháp khối phổ kế (ICP-MS) được thực hiện tại Viện National Institute of Radiological Sciences, Nhật bản cho kết quả khá phù hợp.

Bảng 2. Hàm lượng Uranium trong các mẫu gạo và mẫu khẩu phần ăn (µg/ngày) được xác định bằng phương pháp RNAA và ICP-MS

Tên mẫu	Vị trí lấy mẫu	Hàm lượng Uranium Phương pháp RNAA	Hàm lượng Uranium Phương pháp ICP-MS
Gạo tẻ DL-01	Đà lạt	1.8 ± 0.20 ppb	1.65 ± 0.10ppb
Gạo tẻ DL-02	Đà lạt	1.5 ± 0.22 ppb	1.58 ± 0.09 ppb
KPA	Hà nội	1.5 ± 0.22µg/ngày	1.72 ± 0.12µg/ngày
KPA	Vĩnh Phú	1.7 ± 0.23µg/ngày	1.80 ± 0.13µg/ngày
KPA	Đà lạt	0.6 ± 0.09µg/ngày	0.81 ± 0.07µg/ngày
KPA	TP HCM	1.2 ± 0.15µg/ngày	1.42 ± 0.10µg/ngày

- Giá trị trung bình của 3 lần xác định ± 1 Standard Deviation (s.d)

IV. KẾT LUẬN

Phương pháp phân tích kích hoạt nơtron có xử lý hóa được nghiên cứu và áp dụng để phân tích hàm lượng các nguyên tố U, Th trong các mẫu khẩu phần ăn ở một số vùng của Việt nam cho độ nhạy và độ chính xác cao. Số liệu phân tích nhận được từ phương pháp trên đã được so sánh với kết quả phân tích bằng phương pháp ICP-MS tại hội thảo Quốc tế tổ chức tại Bắc kinh, Trung Quốc (tháng 7-1998) cũng như so sánh với phương pháp ICP-MS do các chuyên gia Nhật bản thực hiện trong năm 1997 cho kết quả khá phù hợp.

Phương pháp trên có thể được áp dụng để phân tích hàm lượng các nguyên tố U, Th trong các mẫu lương thực và thực phẩm cũng như trong các mẫu địa chất và sinh học.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1 - AN. N. NESMEYANOV. Radiochemistry.Moscow. P. 276- 410, 1974.

2 - Nguyễn Mộng Sinh. Process Report for Agency Research Contract N^0 8923/RO 1998.

3 – Nguyen Ngoc Tuan, Kunio Shiraishi. Determination of Uranium and Thorium in total diet samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Journal of Analytical Sciences , T-3, pp 32-36, N°4, Hanoi 1998.

4 - G. SACLO. Các phương pháp hóa phân tích. NXB Đại học và Trung học chuyên nghiệp 1978

Tập thể công trình xin chân thành cảm ơn Hội đồng Khoa học Tự nhiên, thuộc chương trình nghiên cứu cơ bản của Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường đã giúp đỡ, hỗ trợ về kinh phí để chúng tôi hoàn thành nghiên cứu này.

NGHIÊN CỨU ĐỘ NHIỄM XẠ VÀ KIM LOẠI NẶNG TRONG BỤI KHÍ VÀ CẶN LẮNG NƯỚC MƯA BẰNG KỸ THUẬT HẠT NHÂN

INVESTIGATION ON RADIOACTIVITIES AND HEAVY METALS OF ATMOSPHERIC PARTICULATE MATERIALS OBTAINED FROM RAINING WAITER BY NUCLEAR TECHNIQUE.

Trương Thị Ân*, Trần Đức Thiệp*, Phạm Đức Khuê*, Nguyễn Tuấn Khải*, Lưu Tam Bát**

* *Viện Vật lý - Trung tâm KHTN và CNQG*
** *Viện Hoá học Quân sự*

Summary

The radioactivities of atmospheric particulate materials samples obtained from raining water in Nghia do region have been measured with the help of beta and gamma spectroscopic technique using low background beta and HPGe gamma detectors . The concentration of heavy metal elements in these samples have been determined by the method of emission spectroscopy

Mở đầu

Trong khí quyển luôn luôn tồn tại một lượng phóng xạ do sự biến đổi thường xuyên của vật chất , do tác động của tự nhiên và con người . Phóng xạ tự nhiên (Radi, họ Uran, Thori, Kali) và các sản phẩm phân rã của chúng có trong vỏ quả đất , trong các nguồn nước và trong không khí . Trong khí quyển có những đồng vị phóng xạ được tạo thành do tương tác của các tia vũ trụ với vật chất như Be^{7}, C^{14}, O^{15}, Na^{22},... Ngoài phóng xạ tự nhiên còn có phóng xạ nhân tạo là sản phẩm của các vụ thử bom nguyên tử và các sự cố của các nhà máy điện nguyên tử như Cs^{137}, I^{131}, Sr^{90}, Ce^{144}...

Ngày nay các ngành công nghiệp không ngừng phát triển , trong đó có ngành khai thác các nguồn khoáng sản. Trong lòng các mỏ địa chất có chứa một lượng phóng xạ tự nhiên chưa kiểm soát được , các chất thải công nghiệp do sử dụng nhiên liệu than đá , các phương tiện giao thông cơ giới do sử dụng xăng dầu có chứa các chất phóng xạ và kim loại nặng độc hại thường xuyên thải vào không khí như Ra^{226}, Th^{232}, Rn^{222}, Pb^{210}, K^{40}, Hg,Cd... Các bụi khí này được truyền theo hướng vận động của không khí , phát tán đi các nơi , rơi lắng xuống lớp không khí gần mặt đất , thấm vào lòng đất làm ảnh hưởng đến môi trường sinh thái và sức khoẻ con người. Nếu vượt quá liều lượng phóng xạ cho phép con người có thể sẽ mắc phải những bệnh nan y như ung thư và các bệnh về gene.

Do tính chất nguy hiểm của không khí bị nhiễm bẩn phóng xạ nên theo dõi thường xuyên lớp không khí gần mặt đất để phát hiện các dị thường phóng xạ và các nguồn ô nhiễm kim loại nặng là việc làm cần thiết và lâu dài nhằm phục vụ cho việc bảo vệ sức khoẻ con người và các ngành khoa học nghiên cứu hệ sinh thái khí quyển.

Đối với nhiều nước trên thế, do kỹ thuật hạt nhân đã đạt đến trình độ cao nên việc theo dõi và phát hiện các dị thường phóng xạ được quan tâm từ lâu . Ở nước ta

những năm gần đây vấn đề nghiên cứu đo hoạt độ phóng xạ trong sol khí , trong các mạch nước ngầm , trong lương thực thực phẩm ... cũng được thực hiện ở một số phòng thí nghiệm[1] . Các chương trình nghiên cứu tầm cỡ quốc gia về nhiễm xạ môi trường như 52-02-06-01, Kỹ thuật hạt nhân trong kiểm soát môi trường (thuộc đề tài nghiên cứu cơ bản)...đã và đang được nhiều cơ sở khoa học thực hiện.

Tại trung tâm Vật lý hạt nhân - Viện Vật lý , trên cơ sở những trang thiết bị ngoại nhập hoặc tự chế tạo chúng tôi đã thu được một số kết quả nghiên cứu có ý nghĩa góp phần vào việc " cảnh giới phóng xạ " trên toàn quốc [2,3].

Phương pháp thực nghiệm

Trong điều kiện hiện nay , hoạt độ phóng xạ của các bụi khí rất nhỏ do sự đóng góp của các đồng vị phóng xạ tự nhiên và nhân tạo . Để đo được đa số đồng vị phóng xạ trong bụi khí cần phải có thiết bị lọc bụi khí có lưu lượng lớn và hệ phổ kế hạt nhân hiện đại.

1. Kỹ thuật lấy mẫu và xử lý mẫu

Đối tượng nghiên cứu là bụi khí ở gần mặt đất được lắng đọng do mây mưa, sương, gió mang đến , hạn chế tối đa bụi khí ngay trên mặt đất do sự vận động của con người và các phương tiện giao thông . Do điều kiện kinh phí còn hạn hẹp nên thiết bị lấy mẫu của chúng tôi rất đơn giản : đó là bể chứa cố định, ở độ cao 5 m so với mặt đất và cách xa đường quốc lộ khoảng 500 m được đặt ngay tại cơ sở nghiên cứu. Bể có diện tích đáy 1 m^2 và có thể chứa được 1 m^3 nước mưa. Mẫu có thể lấy ngay sau khi mưa để phát hiện nhanh các đồng vị phóng xạ có thời gian sống ngắn . Mẫu cũng được lấy theo thời gian từng tháng trong năm.

Bụi khí và cặn lắng nước mưa được sấy khô ở nhiệt độ 50 - 60 °C , đảm bảo không bị đốt cháy . Mẫu khô được nghiền thành bột mịn , đóng gói trong hộp polyetylen hình trụ (dày 0,5 cm; ϕ= 3,5 cm) , nắp đậy bằng lớp sạn dày 5 µm , khối lượng mẫu từ 3 - 4 gam , đảm bảo nguyên tắc mật độ đều nhau và hình học không thay đổi trong khi đo.

2. Phương pháp ghi đo phóng xạ

Độ ô nhiễm phóng xạ bao gồm các đồng vị tự nhiên và nhân tạo được nghiên cứu bằng kỹ thuật năng phổ hạt nhân dựa trên các hệ đo hiện đại của Trung tâm Vật lý hạt nhân. Phương pháp phổ kế beta nhấp nháy được sử dụng để đo tổng hoạt độ beta của mẫu. Hoạt độ phóng xạ của mẫu tính theo U^{238}, Th^{232} và K^{40} được đo trên hệ phổ kế gamma HPGe . Các hệ phổ kế này được ghép nối với máy tính và phổ được ghi nhận và xử lý bằng các chương trình " Silena EMCAPLUS, " Canberra S100".

Kết quả và thảo luận

Cho đến nay việc theo dõi phông phóng xạ bằng phổ kế beta và gamma HPGe là việc làm truyền thống của Trung tâm vật lý hạt nhân. Do bụi khí có hoạt độ phóng xạ rất nhỏ nên phép đo phải có độ nhạy và độ chính xác cao . Muốn đạt được điều đó phải có hệ phổ kế hiện đại và hệ giảm phông tốt. Từ giữa những năm 1980 với sự hợp tác giữa Trung tâm Vật lý hạt nhân và Viện Hoá học quân sự chúng tôi đã thu được một số kết quả khả quan về nghiên cứu đo hoạt độ phóng xạ sol khí . Do có thiết bị hút khí với lưu lượng lớn (4000 - 6000) m^3/h và hệ phổ kế gamma HPGe - phông thấp nên giữa năm 1986 chúng tôi đã phát hiện được một đợt nhiễm xạ nhân

tạo nhỏ như trong bảng 1 [4] . Có lẽ đây là những bụi khí phóng xạ của sự cố Chernobyl đã được không khí phát tán đi các vùng lân cận .

Hàm lượng U, Th và K trong 1 g bụi khí của các tháng năm 2000 được trình bày ở bảng 2.

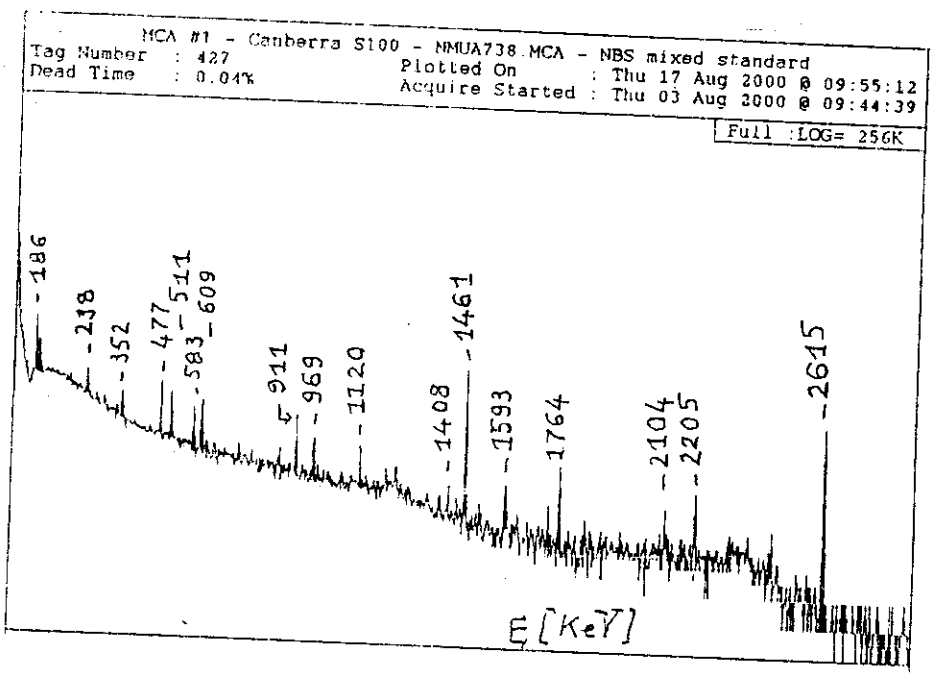
Hình 1 là phổ gamma tự nhiên của mẫu bụi khí lấy trong tháng 7 năm 2000 , Bảng 3 là hoạt độ beta của mẫu bụi khí lấy trong các tháng của năm 1996, 1997 và 2000 . Hình 2 là đồ thị biểu diễn tổng hoạt độ beta của mẫu bụi khí lấy theo tháng của năm 1997 và 2000 sau khi đã được nghiên cứu giảm phông buồng chì đo beta.

Bảng 1. Hoạt độ phóng xạ của một số đồng vị phóng xạ nhân tạo trong $1m^3$ không khí

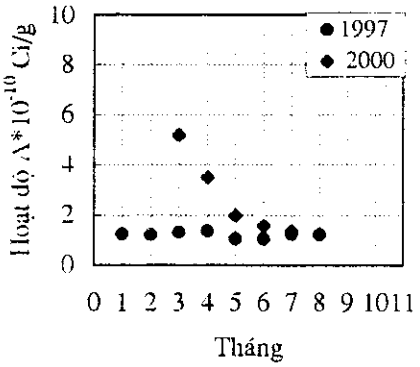
Đồng vị	E(keV)	$T_{1/2}$	Hoạt độ $10^{-5}Bq/m^3$
Cs^{137}	661,6	30,17 năm	12,12
Cs^{134}	604,2	2,062 năm	5,78
Ru^{103}	469,9	39,4 năm	18,56
Ru^{106}	513,0	369 ngày	15,01
	622,1	369 ngày	
Ce^{144}	133,4	284 ngày	22,06
	696,5	284 ngày	
Ba^{140}	537,3	12,8 ngày	1,12
La^{140}	815,7	40,2 giờ	

Bảng 2: Hàm lượng U, Th và K trong 1 g bụi khí và cặn lắng nước mưa đầu năm 2000

Mẫu	U(10^{-6}g/g) ±(10 ÷20%)	Th(10^{-6}g/g) ±(10 ÷20%)	K(10^{-2} g/g) ±(10 ÷15%)
3	3,11	13,63	2,22
4	2,67	42,50	3,53
5	14,07	62,04	5,39
6	8,28	67,65	5,97
7	<12,5	23,44	<3,95



Hình 1: Phổ gamma tự nhiên của mẫu nước mưa tháng 7/2000



Hình 2:Đồ thị biểu diễn tổng hoạt độ beta

Bảng 4. Hàm lượng một số nguyên tố có trong mẫu bụi khí và cặn lắng nước mưa năm 2000, phân tích bằng phương pháp quang phổ phát xạ

Nguyên tố	Tháng 3 C.10^{-6}g/g	Tháng 4 C.10^{-6} g/g	Tháng 5 C.10^{-6} g/g
Si	100,0	153,0	221,0
Al	>50,0	25,0	30,2
Fe	50,0	23,5	62,7
Mn	10,0	7,5	10,3
Mg	50,0	21,5	27,8
Ca	>50,0	75,5	35,4
Na		15,5	20,3
Cr	15,0	30,2	100,0
Cu	30,0	102,2	80,3
Ni	100,0	112,0	321,0
Zn	100,0	107,0	317,0
Pb	100,0	30,0	<10,0
Ag		1,0	1,7
As		1,0	2,0
Sn		30,0	<10,0

từ Si → Na sai số ±5%
từ Cr trở đi sai số ±(20-30)%

Bảng 3 : Hoạt độ phóng xạ beta của các mẫu bụi khí và cặn lắng nước mưa A_β*10^{-10}Ci/g±(5-10%)

Tháng	1996	1997	2000
1	1,49	1,25	
2	1,57	1,22	
3	1,46	1,31	5,17
4	1,25	1,36	3,50
5	1,21	1,05	1,97
6	1,98	1,05	1,68
7	1,15	1,24	1,39
8	1,61	1,21	
9			
10	1,08		
11	1,30		
12			

Để định lượng các nguyên tố kim loại có trong một số mẫu bụi khí và cặn lắng nước mưa chúng tôi đã áp dụng kỹ thuật phân tích kích hoạt photon trên máy gia tốc Microtron MT-17, chủ yếu sử dụng phản ứng (γ,n), kết quả sẽ được thông báo sau . Bảng 4 là kết quả định lượng một số nguyên tố của các mẫu lấy trong tháng 3,4,5 năm 2000 bằng phương pháp quang phổ phát xạ. Đồng thời bằng kỹ thuật đo trong lớp bão hoà dựa trên hệ phổ kế tia X Si(Li) và nguồn kích thích Cd^{109} ,kết quả phân tích được trình bày trong [5].

Trên đây là một số kết quả đã thu được trong những năm qua. Từ đó chúng tôi có một số nhận xét sau : Hoạt độ phóng xạ môi trường nói chung và không khí nói riêng rất nhỏ nên các phương pháp ghi đo phải rất nhạy và thường mắc phải sai số lớn trong nhiều khâu thực nghiệm như : sai số trong quá trình xử lý mẫu thật và mẫu chuẩn , sai số thống kê khi đo và xử lý diện tích đỉnh... Tăng hiệu suất ghi, tăng thời gian đo và giảm phông đều có ý nghĩa nâng cao độ nhạy, khối lượng mẫu đo cần nhiều hơn trong điều kiện cho phép để đạt được kết quả chính xác hơn . Từ thống kê của các đỉnh phổ gamma chúng tôi thấy các đỉnh năng lượng của Th^{232} và K^{40} đều xấp xỉ phông, riêng của U^{238} lớn hơn

không đáng kể . Đỉnh 477 keV của Be^7 có chu kỳ bán rã $T_{1/2}$ = 53 ngày được tạo bởi phản ứng của các tia vũ trụ với oxy và nitơ . Đỉnh này xuất hiện trong các phổ và có thống kê giảm dần theo thời gian sau khi lấy mẫu , hoạt độ ở mức 10^{-15} Ci/g. Vấn đề này cũng cần được theo dõi để tìm mối liên quan của Be^7 với các đồng vị phóng xạ khác. Một số mẫu của năm 2000 chúng tôi quan sát thấy một trong những đỉnh như 388 keV, 1408 keV và 1631 keV không có trong phổ gamma tự nhiên. Vấn đề này đang được theo dõi tiếp.

Kết luận: Hệ phổ kế beta và gamma HPGe làm việc trong điều kiện khá ổn định do đó các kết quả thực nghiệm có thể tin cậy được. Hoạt độ beta và gamma của uran. thori và kali của các mẫu được nghiên cứu liên tục qua một số năm đều ở mức thấp . Theo một số tài liệu thì trong một lít nước tự nhiên (nước mưa, ao hồ)có U: 5.10^{-7} - 3.10^{-5} g , Th : < 10^{-6} g . hoạt độ beta trung bình ở vùng dân cư cỡ 6.10^{-9} Ci/m^3 không khí [6]. Tuy chưa thực hiện được ở cùng một dạng mẫu nhưng từ những kết quả nghiên cứu chúng tôi có kết luận sơ bộ : Hiện nay sự nhiễm xạ của không khí ở vùng Hà nội chưa ở mức báo động . Thành phần các kim loại nặng độc hại như Cu, Pb, Zn... trong 1 gam bụi khí phổ biến từ 10^{-2} - 10^{-6}g. Kết quả này cũng cần phải lưu ý .

Các tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của đề tài cấp cơ sở và đề tài " Kỹ thuật hạt nhân trong phân tích và kiểm soát môi trường " thuộc chương trình nhà nước về nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực khoa học tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tuyển tập báo cáo về " Vật lý và kỹ thật hạt nhân"
Hội nghị toàn quốc lần thứ nhất. Hà nội 5/1996
2. Trương Thị Ân. Trần Đức Thiệp. Phạm Đức Khuê
" Nghiên cứu hoạt độ phóng xạ trong bụi khí và cặn lắng nước mưa ở vùng Hà nội ".
Tạp chí Phân tích Hoá, Lý, Sinh học T-2.3/1997 T-27
3. Trương Thị Ân. Trần Đức Thiệp. Phạm Đức Khuê
" Xác định nguyên tố hoá học trong bụi khí và cặn lắng nước mưa bằng phương pháp huỳnh quang tia X "
Tạp chí Phân tích Hoá, Lý .Sinh học T-2.4/1997. T .23
4. Lưu Tam Bát, Trương Thị Ân...
"Một số kết quả nghiên cứu do hoạt độ phóng xạ sol khí "
Báo cáo Hội nghị khoa học nhân một năm thành lập Trung tâm Vật lý hạt nhân- Viện Khoa học Việt nam. Hà nội 11/1988
5. Trương Thị Ân. T.Đ.Thiệp. P.Đ.Khuê, N. T. Công
" Phân tích các kim loại nặng Hg, Tl và U trong các mẫu môi trường bằng kích hoạt photon"
Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học. T-5, 1/2000. T.45
6. I.M. Belouszova, J.M. Strukkenberg
" Esztesztvennaia radioactivnoszt"
Goszudarsztvennoe izdatensitvo medixinskoi literaturuu Medgiz Moskva (1961)

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỦA MỘT VÀI HỢP CHẤT PHỨC CIS - DIAMIN PLATIN(II) BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT VÀ PHỔ KHỐI LƯỢNG

A STUDY ON THE STRUCTURES OF SOME CIS- DIAMINE PLATINUM(II) COMPLEXES BY MASS SPECTRUM AND THERMAL ANALYSIS METHODS

Nguyễn Thị Phương Chi- Chu Đình Kính*- Trần Thị Đà***
Viện Hóa học- Trung tâm KHTN & CNQG . Trường ĐHSP Hà nội*

SUMMARY

Molecular structures of cis- diamine platinum(II) complexes have been studied by by mass spectrum and thermal analysis methods.

The thermal analysis of complexes reveals that there 's no endothermic effect in the DTA cuvers as well as the mass loss in the TG at 30° - 130°C . This confirms that there 's no crystalline water in the composition of studied complexes . All complexes dicomposc at 130 - 500°C and they have two exothermic effect in the DTA cuvers.corresponding to the minimum peak in the DTG curves and two time of mass loss in the TG curve. The shapes of the DTA, DTG, TG curves of the complexes are rather similar to one another, which suggest that these complexes have similar structures.

ĐẶT VẤN ĐỀ

Các hợp chất phức rắn của kim loại với các phối tử hữu cơ có thành phần và cấu trúc phức tạp. Để xác định được chính xác thành phần và cấu trúc của các hợp chất này, cần có sự kết hợp nhiều phương pháp xác định khác nhau[3]. Một trong những phương pháp xác định cấu trúc của các phức ở dạng rắn đó là phương pháp phân tích nhiệt và phương pháp phổ khối lượng. Tiếp tục [1,2] trong bài báo này chúng tôi sẽ trình bày vấn đề " Nghiên cứu cấu trúc của một vài hợp chất phức cis-diamin platin(II) bằng phương pháp phân tích nhiệt và phương pháp phổ khối lượng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Nghiên cứu các hợp chất phức bằng phương pháp phân tích nhiệt:

Quan sát các giản đồ phân tích nhiệt DTA, DTG, TGA của các phức P1, P2, P3, P4 ta thấy rằng: các giản đồ phân tích nhiệt của các phức đều có dạng giống nhau, chứng tỏ các phức nghiên cứu có cấu trúc tương tự nhau.

Khi nâng nhiệt độ từ 30 - 130° C thì trên các đường DTA, DTG, TG của cả 4phức chất trên đều là đường thẳng nằm ngang không đổi và không xuất hiện một hiệu ứng nào cả. Chứng tỏ các phức nghiên cứu không chứa nước kết tinh vì theo [4] nước kết tinh trong mẫu sẽ bị tách khỏi mẫu ở nhiệt độ từ 80 - 130°C .

Tiếp tục nâng nhiệt độ lên 150 - 500°C , trên đường DTA của cả 4 phức xuất hiện hai hiệu ứng tỏa nhiệt tương ứng với hai lần giảm khối lượng trên đường TGA và hai cực trị trên đường DTG.

-Quá trình giảm khối lượng lần thứ nhất ở các phức :

+ Phức P1 : bắt đầu giảm khối lượng ở 165°C và giảm liên tục cho đến 325°C thì kết thúc, khối lượng mẫu bị mất là 45,12 % , tương ứng với sự mất đi một phân tử anilin(A) và một phân tử quinolin (Q). Hiệu ứng tỏa nhiệt trên đường DTA.

Bảng 1: Kết quả phân tích nhiệt của P1, P2, P3, P4

Phức chất	Nhiệt độ tách (^{0}C)	Hiệu ứng nhiệt	Dự đoán cấu tử bị tách ra	Độ giảm khối lượng %	
				LT	TN
P1 = [PtAQCl$_2$]	165 - 325	tỏa nhiệt	A + Q	45.45	45.12
	325 - 404	tỏa nhiệt	Cl$_2$	14.55	14.25
			còn lại Pt	40.00	40.63
P2 = [PtAo-ToCl$_2$]	160 - 276	tỏa nhiệt	A + o-To	43.01	41.14
	276 - 383	tỏa nhiệt	Cl$_2$	15.27	16.32
			còn lại Pt	41.93	42.34
P3 = [PtA(MeA)Cl$_2$]	157 - 270	tỏa nhiệt	A + MeA	43.01	42.75
	270 - 370	tỏa nhiệt	Cl$_2$	15.27	14.83
			còn lại Pt	41.93	42.42
P4 =[PtA(Me$_2$A)Cl$_2$]	150 - 252	tỏa nhiệt	A + Me$_2$A	44.76	42.21
	252- 360	tỏa nhiệt	Cl$_2$	14.82	14.37
			còn lại Pt	40.71	41.42

+ Phức P2 : bắt đầu giảm khối lượng ở 160^{0}C và giảm liên tục cho đến 276^{0}C thì kết thúc, khối lượng mẫu bị mất là 41,14% , tương ứng với sự mất đi một phân tử anilin(A) và một phân tử o-toludin (0-To). Hiệu ứng tỏa nhiệt trên đường DTA.

+ Phức P3 : bắt đầu giảm khối lượng ở 157^{0}C và giảm liên tục cho đến 273^{0}C thì kết thúc, khối lượng mẫu bị mất là 42,75 % , tương ứng với sự mất đi một phân tử anilin(A) và một phân tử N-metyl anilin (MeA). Hiệu ứng tỏa nhiệt trên đường DTA.

+ Phức P4 : bắt đầu giảm khối lượng ở 150^{0}C và giảm liên tục cho đến 360^{0}C thì kết thúc, khối lượng mẫu bị mất là 42,21 % , tương ứng với sự mất đi một phân tử anilin(A) và một phân tử N-dimetylanilin (Me$_2$A). Hiệu ứng tỏa nhiệt trên đường DTA.

-Quá trình giảm khối lượng lần thứ 2 ở các phức :

+ Phức P1 : bắt đầu giảm khối lượng ở 325^{0}C và giảm liên tục cho đến 404^{0}C thì kết thúc, khối lượng mẫu bị mất là 14,25 % , tương ứng với sự mất đi 2 nguyên tử clo. Hiệu ứng tỏa nhiệt trên đường DTA.

+ Phức P2 : bắt đầu giảm khối lượng ở 276^{0}C và giảm liên tục cho đến 383^{0}C thì kết thúc, khối lượng mẫu bị mất là 16,32% , tương ứng với sự mất đi 2 nguyên tử clo. Hiệu ứng tỏa nhiệt trên đường DTA.

+ Phức P3 : bắt đầu giảm khối lượng ở 273^{0}C và giảm liên tục cho đến 370^{0}C thì kết thúc, khối lượng mẫu bị mất là 14,83 % , tương ứng với sự mất đi 2 nguyên tử clo. Hiệu ứng tỏa nhiệt trên đường DTA.

+ Phức P4 : bắt đầu giảm khối lượng ở 252 ^{0}C và giảm liên tục cho đến 360^{0}C thì kết thúc, khối lượng mẫu bị mất là 14,37 % , tương ứng với sự mất đi 2 nguyên tử clo. Hiệu ứng tỏa nhiệt trên đường DTA.

Những kết quả tính tóan các hiệu ứng giảm khối lượng ở trên (Bảng 1) cho thấy quá trình phân hủy phức rắn đang nghiên cứu, trước tiên tách các phân tử trung hòa amin sau đó các nguyên tử clo mới bị tách ra, phần chất màu đen còn lại không bị phân hủy tiếp chính là Pt kim loại. Kết quả phân hủy nhiệt của các phức phù hợp với cơ chế phân hủy nhiệt của các phức như sau:

Giai đoạn 1: $[PtAAmCl_2] \longrightarrow PtCl_2 + A + Am$

Giai đoạn 2: $PtCl_2 \longrightarrow Pt + Cl_2$

1. Nghiên cứu các hợp chất phức bằng phương pháp phổ khối lượng:

Để xác định khối lượng phân tử và tỷ lệ đồng vị phổ khối lượng của các phức chất được ghi bằng phương pháp va chạm electron (EI). Pic phân tử M^+/z chỉ ra số khối của các hợp chất phức P1, P2, P3, P4 lần lượt là : 487, 465, 465, 479 m.u. Như vậy, khối lượng phân tử của các hợp chất phức P1, P2, P3, P4 lần lượt là: 487, 465, 465, 479.

Kết quả này phù hợp với các công thức dự kiến của các hợp chất phức nghiên cứu. Trên phổ khối lượng của các phức chất đều chứa các mảnh 93, 66, 39 như vậy phân tử anilin đã nằm trong thành phần của phức chất. Sự có mặt của clo trong các phức thể hiện ở các pic có số khối 35,37. Sự có mặt của 2 nguyên tử Cl còn thể hiện trên cụm pic phân tử và được khẳng định bởi sự mất pic đồng vị ở mảnh $[M^+ - 2Cl]$ = 417, 395, 395, 409 tương ứng trong phức P1, P2, P3, P4.

Trên phổ khối lượng của phức chất P1 còn có các mảnh 129, 102, 77, 51 đặc trưng cho cấu tử quinolin ở trong phân tử phức P1. Các mảnh 107, 106, 77, 51, thể hiện cho sự có mặt của nhóm o- toludin trong phân tử phức P2. Các mảnh 107, 106, 77, 51, thể hiện cho sự có mặt của nhóm N-metyl anilin trong phân tử phức P3. Các mảnh 121, 120, 105,104, 77, 51, thể hiện cho sự có mặt của nhóm N,N-dimetyl anilin trong phân tử phức P4.

Từ kết quả phân tích nhiệt và phổ khối lượng cho phép chúng tôi kết luận đã tổng hợp được các phức chất có cấu trúc phù hợp với công thức cấu tạo đã dự kiến :

P1 = cis- $[Pt(C_6H_5NH_2)(C_9H_6N)Cl_2]$

P2 = cis- $[Pt(C_6H_5NH_2)(o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$

P3 = cis- $[Pt(C_6H_5NH_2)(C_6H_5NHCH_3)Cl_2]$

P4 = cis- $[Pt(C_6H_5NH_2)C_6H_5N(CH_3)_2Cl_2]$

THỰC NGHIỆM

1.Tổng hợp mẫu: Các hợp chất phức P1, P2, P3, P4 được tổng hợp tại phòng thí nghiệm phức chất trường ĐHSP Hà nội I, từ chất đầu là $K[PtACl_3]$ theo [1,2]

phương trình phản ứng xảy ra như sau:

$$K[PtACl_3] + Am \longrightarrow [PtAAmCl_2] + KCl$$

Trong đó A = Anilin

Am = Quinolin; o-Toludin; N-metyl anilin; N,N dimetylanilin.

Các hợp chất phức P1, P2, P3, P4 đều là chất rắn có tinh thể màu vàng đồng nhất, ít tan trong nước.

2. Xác định cấu trúc các hợp chất phức P1, P2, P3, P4.

- Phương pháp phân tích nhiệt: Phổ phân tích nhiệt được ghi trên thiết bị Shimazu TGA- 50 H và DTA - 50 H với tốc độ gia nhiệt 10^0C/phút trong khí quyển không khí, trong khoảng nhiệt độ từ 30^0 - 500^0C. Tại phòng phân tích nhiệt - Viện Hóa học - Trung tâm KHTN & CNQG.

- Phương pháp phổ khối lượng : Phổ khối lượng được ghi bằng phương pháp EI, năng lượng bắn phá là 70 eV trên máy 5989B- MS tại phòng phân tích cấu trúc - Viện Hóa học - Trung tâm KHTN & CNQG.

KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu cấu trúc của 4 hợp chất phức dicloro diamin platin(II) có chứa anilin và các amin khác trong cầu nội phức bằng phương pháp phổ khối lượng và phương pháp phân tích nhiệt. Đây là hai phương pháp xác định thành phần và cấu trúc của các phức rắn rất có hiệu quả và tiết kiệm được tối đa lượng mẫu.

- 4 phức chất trên có cấu trúc giống nhau, các phức đều tương đối bền ở điều kiện thường và bị nhiệt phân hủy hoàn toàn trong khoảng nhiệt độ từ 150^0- 500^0C trong không khí theo hai giai đoạn.

- Sự cồng kềnh của các phối tử trong phức tăng lên thì độ bền nhiệt của các phức giảm .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Nguyễn Thị Phương Chi - Trần Thị Đà - Chu Đình Kính, Tuyển tập các công trình- Hội nghị khoa học và công nghệ Hóa hữu cơ toàn quốc lần thứ nhất,tháng9/ 1999. P. 275-279.

[2] Chu Đình Kính- Trần Thị Đà - Nguyễn Thị Phương Chi, Tuyển tập báo cáo các công trình - Hội nghị Hóa lý và Hóa lý thuyết toàn quốc lần thứ, tháng 1/2000.

[3] Nguyễn Hữu Đĩnh - Trần Thị Đà - Ứng dụng một số phương pháp phổ xác định cấu trúc- Nhà xuất bản giáo dục 1999.

[4] Trịnh Khắc Sáu - Luận văn thạc sỹ hóa học - Khoa hóa ĐHSPI Hà nội, năm 1994.

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NITƠ TRONG NITROXENLULO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐO NHIỆT LƯỢNG CHÁY

Ngô Văn Giao
Học viện Kỹ thuật quân sự
Đỗ Ngọc Khuê
Trung tâm khoa học kỹ thuật và công nghệ quân sự

SUMMARY

Nitrocellulose (NC) is used for preparation membrane of lacquer, base of film, paper; whose combustion does not give carbonaceous residues and a large special NC is used in military technology [1]. The quality of NC depends on content of nitrogen in NC. Nitrogen is usually determined by measure volume of NO gas (the Lunge method, the Xledinga method) or by titration (the Ked an method). The article introduces results of researches determine content of nitrogen in NC by calorimetric potential of NC by PARR 1261, 1266 (USA) equipment.

I.ĐẶT VẤN ĐỀ

Nitroxenlulo là sản phẩm phản ứng este hoá giữa xenlulo và hỗn hợp nitro hoá theo phương trình:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + xHNO_3 \xrightleftharpoons{H_2SO_4} [C_6H_7O_2]_n(OH)_{3n-x}(ONO_2)_x + xH_2O \quad (1)$$

Tuỳ thuộc vào điều kiện phản ứng mà hàm lượng nitơ trong NC thay đổi từ 6.67 đến 14.14 % [1]. NC chuyên dụng được sử dụng trong kỹ thuật quân sự có hàm lượng nitơ từ 10.5 đến 13.8%. Các tính chất của NC như độ bền hoá học, độ nhớt, khả năng hoà tan trong hỗn hợp cồn ete, độ tro,... và đặc biệt là dự trữ năng lượng của nó phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng nitơ.

Việc xác định hàm lượng nitơ thường được thực hiện bằng cách đo lượng khí NO thoát ra khi phân huỷ NC (phương pháp Lunge, Xledinga) hoặc chuẩn độ (Phương pháp Kedan) [4,5]. Phương pháp đo thể tích cho kết quả chính xác nhưng thời gian tiến hành thí nghiệm dài, tiêu hao lượng lớn thuỷ ngân và rất độc hại. Phương pháp chuẩn độ thời gian ngắn hơn nhưng kết quả phân tích khó chính xác do phụ thuộc nhiều vào điều kiện chủ quan, đồng thời phải tiêu chuẩn hoá dung dịch chuẩn. Vì vậy tìm kiếm phương pháp khác xác định hàm lượng nitơ trong NC không chỉ có ý nghĩa khoa học mà còn có ý nghĩa thực tiễn cao.Giữa hàm lượng nitơ và đặc trưng năng lượng của NC mà chủ yếu là nhiệt lượng cháy có quan hệ tuyến tính, nghĩa là khi hàm lượng nitơ càng cao thì nhiệt lượng cháy của nó cũng càng cao [1,3] . Vì vậy , thông qua nhiệt lượng cháy có thể xác định hàm lượng nitơ.

Bài báo giới thiệu kết quả nghiên cứu phương pháp xác định hàm lượng nitơ trong NC trên cơ sở xác định nhiệt lượng cháy của nó, có đối chứng bằng phương pháp Xledinga.

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

II.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là nitroxenlulo được điều chế từ xenlulo bông Việt Nam.

II.2. Phương pháp nghiên cứu

- Đo nhiệt lượng cháy của NC theo tài liệu [3].
- Xác định hàm lượng nitơ theo phương pháp Xledinga dựa trên phản ứng phân huỷ NC bằng $FeCl_2$ [4] để đối chứng kết quả xác định hàm lượng nitơ bằng phương pháp đo nhiệt lượng cháy.
- Thiết lập quan hệ giữa hàm lượng nitơ trong NC và nhiệt lượng cháy bằng phương pháp bình phương tối thiểu [2].

II.3. Hoá chất và thiết bị

- Để nghiên cứu chúng tôi đã sử dụng các hoá chất tinh khiết dùng cho phân tích: $FeCl_2$, HCL, NaOH và nước cất.
- Thiết bị đo nhiệt lượng cháy PARR- 1261, 1266 (Mỹ), cân phân tích có độ chính xác ± 0,1mg.

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

III.1. Nghiên cứu mối quan hệ giữa hàm lượng nitơ và nhiệt lượng cháy

Kết qủa đo nhiệt lượng cháy của các mẫu NC có hàm lượng nitơ khác nhau được trình bày trong bảng 1

Bảng 1: Nhiệt lượng cháy NC

TT	Hàm lượng nitơ, %	Hàm lượng nitơ, mlNO/g	Nhiệt lượng, Kcal/kg
1.	11,21	179,40	786,5
2.	11,39	182,30	809,9
3.	11,65	186,40	843,7
4.	11,90	190,50	876,0
5.	12,10	193,60	902,0
6.	12,55	200,80	960,5
7.	12,80	204,80	993,0
8.	13,12	209,90	1034,5
9.	13,40	214,40	1070,8
10.	13,50	216,00	1083,9

Từ kết quả ở bảng 1 cho thấy khi hàm lượng nitơ tăng từ 11,29 đến 13,50% thì nhiệt lượng cháy tăng từ 786,5 đến 1083,9 Kcal/kg. Có nghĩa là khi hàm lượng nitơ trong NC tăng lên 1% thì nhiệt lượng cháy của nó tăng 129,9 Kcal/kg. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây [1,3], một lần nữa khẳng định qui luật biến đổi nhiệt lượng cháy theo hàm lượng nitơ có tính chất tuyến tính. Hàm lượng nitơ trong NC chính là gốc của nhiệt lượng, vì vậy cần phải lựa chọn điều kiện công nghệ phù hợp để thu được NC có hàm lượng nitơ ổn định nhằm đạt được nhiệt lượng theo yêu cầu.

III.2. Thiết lập phương trình toán học biểu diễn quan hệ giữa hàm lượng nitơ và nhiệt lượng cháy

Từ kết quả thực nghiệm trong bảng 1 cho thấy quan hệ giữa hàm lượng nitơ trong NC và nhiệt lượng cháy có dạng bậc nhất. Nếu gọi N là hàm lượng (%) nitơ trong NC và Q là nhiệt lượng cháy của nó, phương trình hồi quy thực nghiệm có dạng : $N = aQ + b$ (%) (2), tương ứng với nó có bảng phụ trợ 2 với n = 10.

Bảng 2: Bảng phụ trợ

i	Qi	Q_i^2	Ni	NiQi
1.	786,5	618582,25	11,21	8816,67
2.	809,9	655938,01	11,39	9224,76
3.	843,7	711829,69	11,65	9829,11
4.	876,0	767376,00	11,90	10424,40
5.	902,0	813604,00	12,10	10914,20
6.	960,5	922560,25	12,55	12054,28
7.	993,0	986049,00	12,80	12710,40
8.	1034,5	1070190,25	13,12	13572,64
9.	1070,8	1146612,64	13,40	14348,72
10.	1083,9	1174839,21	13,50	14632,65
$\sum$	960,8	8867581,3	123,62	116527,83

Tìm hệ số a và b bằng việc giải hệ phương trình:

$$\begin{cases} n\,b + \left(\sum Q_i\right)a = \sum N_i \\ \left(\sum Q_i\right)b + \left(\sum Q_i\right)^2 a = \sum N_i Q_i \end{cases} \quad (3)$$

Với hệ số tương hợp $r \approx 1$, nên phương trình biểu diễn sự phụ thuộc hàm lượng nitơ vào nhiệt lượng cháy là tuyến tính và có dạng :

$N = 0{,}0077 \cdot Q + 5{,}1538$ (%) (4)

Tương tự, khi hàm lượng nitơ tính bằng ml NO/g thì phương trình có dạng:

$N = 0{,}123 \cdot Q + 82{,}30$ (ml/g) (5)

III.3. Xác định hàm lượng nitơ trong NC theo nhiệt lượng cháy

Từ phương trình thực nghiệm (4) cho thấy việc xác định hàm lượng nitơ trong NC có thể được tiến hành bằng phương pháp đo nhiệt lượng cháy. Kết quả xác định hàm lượng nitơ trên cơ sở phương trình (4) được đối chứng với kết quả xác định hàm lượng nitơ bằng phương pháp Xledinga (bảng 3).

Bảng 3; Hàm lượng nitơ trong NC xác định theo nhiệt lượng cháy và Xledinga

TT	Nhiệt lượng cháy , Kcal/kg	Hàm lượng nitơ, %	Hàm lượng nitơ theo Xledinga, %
1.	677,9	10,37	10,20
2.	826,3	11,52	11,32
3.	853,8	11,73	11.61
4.	912,7	12,18	12.34
5.	940,8	12,40	12.16
6.	972,9	12,65	12.43
7.	988,1	12,76	12.91
8.	1076,9	13,45	13,26
9.	1088,2	13,53	13.70
10.	1098,7	13,61	13.42

Từ bảng 3 cho thấy, xác định hàm lượng nitơ trong NC bằng phương pháp đo nhiệt lượng cháy cho kết quả chính xác tương đương phương pháp Xledinga. Tuy nhiên phương pháp đo nhiệt lượng cháy có ưu điểm là độ tin cậy cao, thao tác đơn giản, cho kết quả nhanh, ít độc hại nên có tính khả thi cao.

IV. KẾT LUẬN

Từ các kết quả thực nghiệm đã đề xuất phương pháp xác định hàm lượng nitơ trong NC trên cơ sở đo nhiệt lượng cháy của nó. Kết quả này góp phần làm phong phú thêm các phương pháp xác định hàm lượng nitơ trong NC.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ngô Văn Giao. Công nghệ sản xuất thuốc phóng và nhiên liệu tên lửa. Tập I. HVKTQS, Tr. 7- 158 (1999).

2. Tạ Văn Đĩnh. Phương pháp tính. NXBGD. Tr. 87- 93 (1995).

3. Demidov. G. A. Oxnovui teorii gorenhia i vdruva. Penda, S. 8- 148(1968)

4. G. K. Klimenko. Metodui ixputanhia parokhov. Moxkva. S. 115- 131(1971)

5. Mitchell, J. Organic analysis. Vol 2, NewYork, p. 102 (1954).

Lời cam đoan: *Tôi xin cam đoan công trình này là của chúng tôi lần đầu tiên được công bố.*

XÁC ĐỊNH VẾT MỘT SỐ KIM LOẠI Cu, Mn, Zn, Hg, Cd, As, U VÀ Th TRONG CÁC NGUỒN NƯỚC TỰ NHIÊN BẰNG KĨ THUẬT PHÂN TÍCH HẠT NHÂN

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS Cu, Mn, Zn, Hg, Cd, As, U AND Th IN THE NATURAL WATER RESOUCES BY NUCLEAR ANALYTICAL TECHNIQUE.

Nguyễn Văn Sức, Nguyễn Văn Hùng *, Nguyễn Thị Như Mai**, Hồ Thị Bích Ngọc***
**Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Đà lạt*
*** Khoa Hóa, Trường Đại học Đà lạt*

SUMMARY

Neutron activation analysis (NAA) has been applied to determine Cu, Zn, Mn, Cd, As, U and Th in the water resources of Buonmathuot, Tây nguyen. The trace elements in the wate samples were pre-concentrated before irradiation. For elements such as Cu, Mn, Cd and Hg, the pre-concentration process was carried out by scavenging the chelate complex with dithizone on the active carbon at pH 8. Arsenic (As) was pre-concentrated by precipitation with $Fe(OH)_3$. U and Th were pre-concentrated by precipitation with Ca in the form of NH_4CaPO_4. After irradiation, the elements: Cu, Mn, Zn, Cd and Hg were determined by directly counting without the radiochemical separation. In the case of As, U and Th, the radiochemical chemical separation after irradiation was applied. Arsenic was separated as As metal, U and Th (through ^{239}Np and ^{233}Pa respectively) were separated by co-precipitating with MnO_2 following with LaF_3 for U and with $BaSO_4$ for Th. The accuracy of the method was checked by analyzing the known amounts of the elements as a spiked samples. This method could be used for control by toxic elements in the water resources.

I. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, với sự tăng dân số, mở mang các đô thị, phát triển các nghành công nghiệp vật liệu và khai khoáng, nguồn nước tự nhiên đã bị ô nhiễm các kim loại có độc tố cao như Hg, As, Mn, Cu, Cd , U, Th... Trên thực tế, chất thải kim loại nhiều khi được thải trực tiếp từ các cơ sở công nghiệp ra nguồn nước mà không qua giai đoạn xử lý hoặc thâm nhập ra nguồn nước từ các quá trình tự nhiên như bị soí mòn, phong hóa từ các vùng khai thác quặng. Các ion kim loại có thời gian lưu giữ trong nước tương đối lâu do tồn tại dưới các phức hoà tan với các phối tử vô cơ và hữu cơ. Đặc biệt một số ion kim loại trong những điều kiện của môi trường như pH, nhiệt độ, thế oxy hóa khử và dưới tác dụng của enzim có thể tạo thành những hợp chất hữu cơ rất độc như methyl thuỷ ngân, hoặc làm thay đổi trạng thái hóa trị trở thành ion kim loại có độc tính mạnh hơn như As(V) trở thành As(III) [1,2].

Để kiểm soát và đánh giá mức độ ô nhiễm của kim loại trong các nguồn nước, một số các kỹ thuật phân tích đã được sử dụng như các phương pháp phân tích hấp thụ nguyên tử, phương pháp phân tích quang phổ so màu [3,4]...

Kỹ thuật phân tích kích hoạt notron là một trong những phương pháp có độ nhạy và độ tin cậy cao trong phân tích vết các nguyên tố. Ưu điểm của phương pháp là có thể phân tích được nhiều nguyên tố trong cùng một mẫu, phân tích nhanh đối với những nguyên tố có đồng vị sống ngắn hoặc trung bình, lượng mẫu phân tích nhỏ, đặc biệt là tiết kiệm được thời gian cho quá trình phân tích [5,6].

Kỹ thuật phân tích kích hoạt notron thường được sử dụng hai phương pháp khác nhau: phương pháp phân tích kích hoạt dụng cụ và phương pháp phân tích kích hoạt có xử lý mẫu. Trong phương pháp phân tích kích hoạt dụng cụ các nguyên tố trong mẫu phân tích có thể được xác định trực tiếp sau khi chiếu xạ. Ngược lại,

trong phương pháp phân tích kích hoạt có xử lý mẫu, các nguyên tố được tách ra từ mẫu kích hoạt bằng các kỹ thuật hóa học khác nhau. Quá trình tách hóa học có thể là tách nhóm hoặc tách từng nguyên tố riêng biệt với mục đích là loại trừ những ảnh hưởng mà phương pháp phân tích kích hoạt dụng cụ không thể khắc phục được.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày phương pháp phân tích kích hoạt notron và những kết qủa thu được về thành phần một số kim loại, uran và thori, nhằm cung cấp những thông tin ban đầu để đánh giá về mức độ ô nhiễm trong một số nguồn nước khác nhau ở Tây nguyên.

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

Thu thập mẫu và phương pháp phân tích

1. Thu thập và chuẩn bị mẫu nước

Thu thập và chuẩn bị mẫu nước là bước quyết định cho quá trình phân tích. Các mẫu nước thu thập bao gồm mẫu nước ở bề mặt và mẫu nước lấy ở các độ sâu thích hợp. Mẫu nước được tách ra thành các phân đoạn khác nhau: phân đoạn tan (bao gồm các hạt có kích thước nhỏ hơn 10^{-3} µm); phân đoạn có các hạt có kích thước 10^{-3} – 10^{-1} µm và phân đoạn bao gồm các hạt có kích thước từ 0,1 – 50 µm. Nồng độ của các hạt trong nước thay đổi rất rộng, đối với nước sạch, nồng độ của các hạt nằm trong khoảng 10 và 100 mg/lít. Các mẫu nước thu được cần thiết phải xác định các tham số như pH, nhiệt độ, độ muối, silicat và photphat v.v.. Các mẫu nước được đựng trong lọ polietylen có dung tích từ 1-2 lít đã ngâm trong dung dịch HNO_3 2N trong 48 giờ. Để tránh sự hấp thụ vết nguyên tố bởi thành bình, các mẫu nước được axit hóa bằng axit HNO_3 cho đến pH = 4-4,5 và cất giữ ở nhiệt độ thấp. Thời gian lưu giữ mẫu cũng phải được tính đến, trong trường hợp phân tích các nguyên tố Cu, Zn, Cd, Mn, Hg, As, U và Th , các mẫu nước có thể lưu giữ để phân tích trong vòng 1 tháng [7].

2. Làm giàu vết các nguyên tố trong mẫu nước

Trong đa số trường hợp, khi phân tích vết các nguyên tố trong mẫu nước cần thiết phải được làm giàu và tuỳ thuộc vào nguyên tố cần phân tích chúng tôi đã sử dụng các phương pháp làm giàu sau đây:

a.Làm giàu bằng phương pháp hấp thụ phức chelat với dithizone trên than hoạt tính đối với các kim loại Hg, Cd, Cu, Zn, Mn.

Phần lớn ion kim loại có khả năng tạo phức chelat với dithizone trong các khoảng pH khác nhau và dễ dàng bị hấp thụ trên than hoạt tính [8]. Bảng 1 đưa ra khoảng pH thích hợp để làm giàu một số nguyên tố trong mẫu nước bằng cách hấp thụ trên than hoạt tính phức chelat của ion kim loại với dithizone .

Bảng 1. Khoảng pH và các tác nhân ảnh hưởng đến khả năng tạo phức chelát của ion kim loại với dithizone.

Ion kim loại	Khoảng pH tạo phức chelat	Tác nhân ảnh hưởng
Cd^{2+}	1,5-10	CN^-, citrat, tactrat
Cu^{2+}	1-10	Citrat, tactrat, CN^-
Mn^{2+}	8-10	CN^-
Hg_2^{2+}	1-10	CN^-, Cl^-

Zn^{2+}		1-10	CN^-, Cl^-

Lấy 100 ml mẫu nước (mẫu đã được lọc để loại bỏ các hạt có kích thước cỡ 0,1-50 μm), điều chỉnh pH của dung dịch mẫu tới 8 –8,5 bằng NH_4OH. Cho 2ml dung dịch dithizone 0,01% trong metanol và 20 mg bột than hoạt tính vào dung dịch mẫu, lắc đều khoảng 15 phút. Lọc lớp than hoạt tính qua phễu lọc milipore trên giấy lọc có kích thước lỗ 0,1 μm. Sấy khô giấy lọc và đóng gói trong túi polietylen để chiếu xạ. Mẫu chuẩn bao gồm các nguyên tố quan tâm (10 μg cho mỗi nguyên tố) cũng được chuẩn bị một cách tương tự.

b. Làm giàu As trong mẫu nước bằng phương pháp kết tủa với hydroxit sắt.

Đồng kết tủa ion As trong mẫu nước với hydroxit sắt đã được nghiên cứu [9]. Trong nước tự nhiên As tồn tại dơi hai trạng thái hóa trị As (V) và As(III). Khi đồng kết tủa với hydroxit sắt (III) thì chỉ có As(V) là kết tủa định lượng, do vậy cần thiết phải đưa các trạng thái hóa trị thấp của As lên As(V). Phương pháp tốt nhất là axit hóa mẫu nước với axit HNO_3 đặc và trước khi kết tủa cần phải duy trì nhiệt độ của dung dịch mẫu ở 70-60 ^{0}C khoảng 30 phút.

Lấy 50 mg Fe^{3+} (dưới dạng $FeCl_3$) cho vào dung dịch mẫu, kết tủa hydroxit sắt với dung dịch NH_4OH (1:1). Đun nóng mẫu đến 80-90^{0}c. Lọc rửa kết tủa trên giấy lọc. Xấy khô và đóng gói giấy lọc chứa mẫu trong túi polietylen để chiếu xạ. Mẫu chuẩn As (từ 1- 10 μg) được chuẩn bị từ muối $NaAsO_2$,dung dịch ban đầu có nồng độ 1mg/ml.

c..Làm giàu uran và thori trong mẫu nước cho phương pháp kích hoạt nơtron.

Uran và thori là những nguyên tố phóng xạ và nhiễm bẩn trong các nguồn nước chủ yếu do các quá trình tự nhiên như sự phóng hóa, soi mòn. Sự tương tác của môi trường nước với các loại đá và đất do các điều kiện địa hóa khác nhau. Nói chung hàm lượng uran và thori trong nước tự nhiên rất thấp (cỡ từ ppb-ppt) do vậy cần thiết phải làm giàu các nguyên tố này trước khi phân tích kích hoạt nơtron.

Quy trình làm giàu uran và thori:

Lấy khoảng 300-500 ml mẫu nước , cho vào 20 mg Ca^{2+} pha từ muối $CaCl_2$ và 20 mg P dưới dạng muối K_2HPO_4 , kết tủa NH_4CaPO_4 bằng cách cho thêm NH_4OH (1:1) cho đến khi kết tủa NH_4CaPO_4 hoàn toàn. Lọc rửa kết tủa bằng dung dịch NH_4OH 1N và nước cất. Sấy khô kết tủa, đóng gói để chiếu xạ.

c. Chiếu xạ.

Tuỳ theo các đồng vị phóng xạ của nguyên tố cần phân tích có thời gian bán rã khác nhau mà lựa chọn thời gian thích hợp để chiếu xạ. Bảng 2 đưa ra các số liệu hạt nhân của các nguyên tố và những điều kiện thích hợp trong quá trình chiếu xạ. Tất cả các mẫu được chiếu xạ trong lò phản ứng hạt nhân Đà lạt.. Các vị trí chiếu mẫu trong lò phản ứng được sử dụng cho chiếu ngắn đối với những đồng vị phóng xạ có thời gian bán rã ngắn ở kênh 13-2, kênh 7-1 có thông lượng nơtron tương ứng bằng 2.0 * 10^{12} n/cm^2.s được trang bị hệ thống chuyển mẫu tự động bằng hệ khí nén. Các đồng vị có thời gian sống dài được chiếu ở vị trí của mâm quay có thông lượng nơtron bằng 4,27*10^{12} n/cm^2.s.

d. Tách hóa phóng xạ ^{76}As; ^{239}Np- (U) và ^{233}Pa (Th) từ mẫu kích hoạt.

Tách ^{76}As: Hòa tan mẫu hydroxit sắt đã kích hoạt trong axit HCl (1:1) + 20 mg As dưới dạng muối tan $NaAsO_4$. Điều chỉnh nồng độ HCl của dung dịch khoảng 0,5-1N, cho vào dung dịch mẫu khoảng 5-10 g $NaHPO_2$, đun nhẹ trên bếp cho đến khi

kết tủa As kim loại. Để nguội dung dịch, lọc rửa kết tủa As kim loại và xấy khô kết tủa để đo hoạt độ phóng xạ của ^{76}As.

Tách ^{239}Np (U) và ^{233}Pa (Th): Cho mẫu kích hoạt của kết tủa NH_4CaPO_4 vào chén platin và nung trên đèn khí. Sau khi mẫu nung xong, để nguội cốc platin, hoà tan mẫu bằng 5 ml HNO_3 (1:1). Chuyển dung dịch mẫu vào cốc thủy tinh chứa 20 mg Mn^{2+}. Kết tủa MnO_2 với $KBrO_3$. Đun sôi hỗn hợp khoảng 15 phút. Lọc rửa kết tủa MnO_2. Hòa tan MnO_2 bằng vài ml H_2O_2, đun nhẹ trên bếp để đuổi hết H_2O_2. Hòa tan cặn với 10 ml HNO_3 1N. Cho một ít tinh thể $K_2Cr_2O_7$ để oxi hóa Np lên Np (VI). Cho 20 mg Mn vào dung dịch mẫu, kết tủa MnO_2 một lần nữa, lúc này chỉ có ^{233}Pa là đồng kết tủa với MnO_2, còn Np giữ lại trong dung dịch. Lọc rửa kết tủa MnO_2. Cho 20 mg La vào dịch lọc để kết tủa LaF_3 với HF. Lọc rửa kết tủa để đo hoạt độ phóng xạ của ^{239}Np. Kết tủa MnO_2 chứa ^{233}Pa được hoà tan bằng dung dịch H_2O_2 và HNO_3 1N. Cô cạn dung dịch trên bếp, lấy ra để nguội và hòa tan cặn bằng nước cất. Cho vào dung dịch 20 mg Ba^{2+}, kết tủa $BaSO_4$ với axit H_2SO_4 (2N). Lọc rửa kết tủa $BaSO_4$ chứa ^{233}Pa(Th).

c. Ghi đo hoạt độ phóng xạ

Tất cả các mẫu kích hoạt cho các nguyên tố như Hg, Cu, Mn, Cd và Zn, các mẫu tách hóa phóng xạ cho As, Np(U) và Pa(Th) được đo trên detector Ge siêu tinh khiết (Canbera (USA) ghép với máy tính được cài đặt chương trình MCA của IAEA. Phần mềm Ganass của IAEA được sử dụng để tính toán diện tích phổ của các đồng vị phóng xạ của nguyên tố quan tâm. Các điều kiện ghi đo phóng xạ cho từng hạt nhân phóng xạ của các nguyên tố cần phân tích được đưa ra trong bảng 2

Bảng 2. Số liệu hạt nhân và các điều kiện phân tích kích hoạt nơtron cho các nguyên tố Cu, Mn, Zn, Cd, Hg, As, U và Th trong mẫu nước.

Nguyên tố	Hạt nhân phóng xạ	$T_{1/2}$	Năng lượng phát tia gamma (keV)	Thời gian chiếu xạ	Thời gian để nguội	Thời gian ghi đo hoạt độ phóng xạ (giây)	Các ảnh hưởng
Cu	^{64}Cu	12,9 giờ	511	1 giờ	24 giờ	1000	^{24}Na,^{65}Zn
Mn	^{56}Mn	2,6 giờ	847	20 phút	12 giờ	1000	^{56}Fe(n,p)
Zn	^{65}Zn	246 ngày	1115	10 giờ	15 ngày	2000	-
Cd	^{115}Cd	53 giờ	344	10 giờ	48 giờ	2000	
Hg	^{203}Hg	120 ngày	279	20 giờ	15 ngày	4000	
As	^{76}As	26.8 giờ	559	1 giờ	48 giờ	1000	
U	^{239}Np	2,36 ngày	228; 278	20 giờ	48 giờ	4000	^{239}U
Th	^{233}Pa	27.0 ngày	312	20 giờ	20 ngày	4000	^{233}Th

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các kết qủa phân tích Cu, Zn, Cd, Mn, Hg, As, U và Th trong một số nguồn nước ở Buon ma thuột đưa ra trong bảng 3. Hàm lượng của tất cả các nguyên tố đều ở mức cho phép (theo tiêu chuẩn OMS, 1971 [10]) trừ Hg trong đa số trường hợp đều cao hơn mức bình thường, đặc biệt ở mẫu lấy từ nước suối Hòa thuận, giá trị chung của Hg cao hơn mức cho phép lớn hơn 1,5 –2 lần. Hàm lượng các kim loại ở

các mẫu nước suối đều cao hơn trong các mẫu thu thập ở hồ EACao và nước giếng ở vùng trung tâm Hòa khánh.

Độ tin cậy của phương pháp phân tích kích hoạt nơtron được kiểm tra bằng cách xác định các mẫu nước đã cho thêm một lượng ion kim loại. Độ chính xác của phương pháp phân tích kích hoạt nơtron đối với cấp hàm lượng rất thấp (cỡ từ ppm-ppb) phụ thuộc rất nhiều vào sai số thống kê chủ yếu là thống kê số đếm của các đỉnh năng lượng gamma được phát ra từ hạt nhân phóng xạ của nguyên tố , do vậy quá trình tách và làm giàu một cách chọn lọc các nguyên tố sẽ có khả năng cải thiện ảnh hưởng của sai số thống kê. Trong trường hợp phân tích As, Th và U, quá trình tách hóa phóng xạ các hạt nhân ^{76}As; ^{233}Pa và ^{299}Np tương đối sạch về độ sạch hóa phóng xạ trừ As (trong điều kiện kết tủa As dưới dạng kim loại , một số nguyên tố khác cũng đồng kết tủa với As như Sb, Cu và các kim loại quý khác.) nhưng vì hoạt độ phóng xạ của các hạt nhân này rất thấp do vậy để giảm sai số thống kê cần phải tăng thời gian chiếu xạ và thời gian đo phóng xạ của mẫu. Đối với các nguyên tố Cu, Cd, Cu và Mn có đồng vị phóng xạ sống ngắn và trung bình và được làm giàu trong cùng một phương pháp cho nên cần thiết phải lựa chọn thời gian chiếu xạ, thời gian để nguội thích hợp. Sai số thống kê của các nguyên tố này nằm trong khoảng 5-9%. Riêng Hg, có đồng vị phóng xạ ^{203}Hg, thời gian bán hủy ($T_{1/2}$) bằng 120 ngày, nên có thể giảm sai số thống kê bằng cách kéo dài thời gian để nguội với mục đích là làm giảm phông của các hạt nhân phóng xạ khác.

Làm giàu vết nguyên tố Cu, Hg, Cd, Zn và Mn bằng phương pháp hấp thụ phức che lát với dithizone trên than hoạt tính; đồng kết tủa As với $Fe(OH)_3$ và đồng kết tủa U, Th với NH_4CaPO_4 rất định lượng. Hiệu suất làm giàu được xác định bằng phương pháp vết phóng xạ. Trong tất cả các trường hợp , hiệu suất làm giàu đạt được lớn hơn 98%.

Bảng 3. Kết quả phân tích một số kim loại nặng, As, U và Th trong các nguồn nước ở Buôn Ma Thuột, Tây nguyên

Tên mẫu	Nguyên tố							
	Cu (µg/lit)	Mn (µg/lit)	Cd (µg/lit)	Hg (µg/lit)	Zn (µg/lit)	As (µg/lit)	U (µg/lit)	Th (µg/lit)
Nước suối Hòa thuận	24,5	37,7	2,5	2,3	38,9	0,7	0,05	0,3
Nước hồ E A Cao	30,3	29,0	0.7	1,6	45,1	0,2	0.02	0,12
Nước suối E A Tam	58,0	32,0	5,9	1,5	29,0	3.8	0,06	0.32
Nước giếng ở Trung tâm Hoà khánh	39,6	68,4	1,1	0,3	59,9	0,3	0,04	0.18
Mẫu nước (100 ml)+ lượng vết nguyên tố (Cu, Mn, Zn=50 µg ; Cd, Hg, As = 10 µg ; U, Th = 5µg) .	53,5	54,6	10,4	11,9	55.9	11,0	5,01	5.42

IV. KẾT LUẬN

Với những kết qủa thu được về kỹ thuật phân tích cũng như về thành phần vết kim loại nặng, uran và thori trong các nguồn nước ở Buon mathuột có thể cho thấy rằng phương pháp phân tích kích hoạt notron có thể sử dụng để nghiên cứu, đánh giá và dự báo sự ô nhiễm nguồn nước của kim loại nặng với độ nhạy và độ chính xác cao mà các phương pháp khác không thể thay thế được. Các quy trình tách và làm giàu nguyên tố vết trong mẫu nước trước và sau khi kích hoạt không phức tạp, hiệu suất tách hoá học cao và có thể áp dụng cho các đối tượng khác như các mẫu môi trường, sinh học. Hy vọng rằng, Phương pháp phân tích kích hoạt notron có thể được áp dụng rộng rãi để đánh giá mức độ ô nhiễm các kim loại nặng trong các nguồn nước ở những vùng khác nhau của Việt nam.

Công trình này được thực hiện với sự giúp đỡ về kinh phí của Ban Chương trình Nghiên cứu Cơ bản , Bộ Khoa học Công nghệ & Môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J.F.Kopp, R.C.Kroner, Trace metal in water of Unitied States US.; Dept. of interior. F.W.P.CA., Division of pollution surveillance cincinatti Ohio (1967).
2. J.Parizek, Toxicology studies involving trace elements. Proceeding of a Syposium BLED, 10-14 April, 1972. IAEA-SM-157/82, 117-194, 1972.
3. G.H.Morrison, Trace Analysis. Physical method, Wiley-Interscience, New York, 1965.
4. J.D.Winefordner, Spectrochemical Methods of Analysis, Wiley-Interscience, New York, 1971.
5. J.B.Luten, Neutron Activation Analysis of trace elements in rainwater. Report ECN-20, Sept. 1977.
6. A.P.Grimanis, Proceeding International Symposium on Neutron Activation Techniques in the life sciences, Vienna, 1978.
7. H.A.Das, A.Foanhof, H.A.Van Der Sloot, Environmental Radioanalysis. Elsevier, Amsterdam- Oxford- New York, 1983.
8. Nguyen Văn Suc,.Determination of Hg and As in fresh water by neutron activation analysis, J. Radioanal.Nucl.Chem; Letters, 164(5) 321-325, 1992.
9. A.B.Kapiakin, H.U.Anikina, T.C.Sorokina. Analytical method of natural water Sci. 188-195 (1997).
10. Đào Ngọc Phong, ô nhiễm môi trường, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà nội, Tr. 55-59, 1979.

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHỤ GIA Pc VÀ Pc9 ĐẾN QUÁ TRÌNH PHÓNG NẠP CỦA ĐIỆN CỰC ÂM $La(Ni\text{-}M)_5$

CHARGE - DISCHARGE STUDY OF EFFECTS OF CONDUCTING POLYMER ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF $La(Ni\text{-}M)_5$ ELECTRODE

Lê Xuân Quế, Lưu Tuấn Tài, Nguyễn Phú Thuy*, Nguyễn Hữu Tình**
Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, TTKHTN&CNQG, Hà nội
**Trung tâm quốc tế đào tạo về khoa học vật liệu (ITIMS)*

Abstract : *Conducting polymer additives Pc and Pc9 affects strongly the kinetics of the charge - discharge process of negative $La(Ni\text{-}M)_5$ electroaes. The phenomenon was studied using electrochemical galvanostatic polarization technique defining charge - discharge process and SEM carrying out surface analysis. At wt. 3% of the additives, the good stability and high efficiency were observed. The size of the new particles is bigger than that of the many cycles charged - discharged ones because of the expansion effect during hydrogen absorption - desorption of the electrode materials. The elastic additives could function as a choke between the solid particles reducing the expansion cracking.*

Tóm tắt : Tác động của phụ gia Pc và Pc9, gồm polyme dẫn và chất hoạt hoá, đến quá trình phóng nạp của điện cực âm $La(Ni\text{-}M)_5$ được nghiên cứu bằng phương pháp đường cong phóng nạp dòng tĩnh và phân tích bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Quá trình phóng điện của điện cực âm đạt độ ổn định nhanh và hiệu suất cao nhất với 3% khối lượng phụ gia. Các hạt $La(Ni\text{-}M)_5$ trong điện cực sau khi phóng điện bị nứt vỡ, phụ gia polyme dẫn có tính dẫn hồi dẻo, có khả năng làm đệm giữa các hạt giảm thiểu quá trình nứt vỡ do dãn nở khi hấp thụ và giải hấp thu hydro, do vậy làm tăng độ ổn định. Phụ gia Pc9 tác động tốt hơn loại Pc.

I. GIỚI THIỆU

Trong bài trước [1] một số kết quả nghiên cứu xác định nhanh vai trò của phụ gia bằng phương pháp phân cực vòng đa chu kỳ đã được giới thiệu. Tỉ lệ phụ gia 3% có tác dụng cải thiện tốt nhất quá trình phóng nạp chu kỳ ở cả hai vận tốc 10 và 30mV/s. Phụ gia Pc9 tỏ ra có hiệu ứng cải thiện chế độ phóng nạp tốt hơn cả. Nội dung nghiên cứu giới thiệu trong bài này là phần tiếp theo của bài trước. Từ kết quả nghiên cứu phóng nạp thu được bằng phân cực von ampe vòng đa chu kỳ [1], tỉ lệ phụ gia có hiệu ứng tốt nhất 3%, với các mẫu S1.1Pc, S1.1Pc9, S3.1Pc và S3.1Pc9 đã được lựa chọn để nghiên cứu tiếp quá trình phóng nạp bằng dòng tĩnh, nhằm nghiên cứu đặc điểm phóng nạp của điện cực gần với hoạt động thực tế của ắcqui.

Khác với phóng nạp bằng phân cực von amper vòng đa chu kỳ, có vận tốc phân cực và phóng nạp cao, dòng phóng nạp không xác định được trước và thay đổi theo thời gian và thế phân cực, phương pháp đường cong phân cực phóng nạp dòng tĩnh cho phép điều khiển dòng phóng nạp là hằng số trong suốt quá trình làm việc của điện cực. Hai đại lượng tốc độ và dung lượng phóng nạp cũng đều có thể điều khiển được. Như vậy quá trình phóng nạp dòng tĩnh có thể được mô phỏng gần đúng sát với thực tế làm việc của thiết bị.

Sau khi nghiên cứu nhanh quá trình phóng nạp và một số tính chất của điện cực bằng phân cực vòng đa chu kỳ, phương pháp nghiên cứu quá trình phóng nạp bằng dòng tĩnh được áp dụng nhằm xác định khả năng làm việc của điện cực, độ ổn

định, độ bền, tuổi thọ, chế độ làm việc thích hợp... Điều kiện thử nghiệm cụ thể được giới thiệu chi tiết trong tài liệu [1].

II. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

II.1. Quá trình phóng nạp dòng tĩnh

Trong phép đo phóng nạp dòng tĩnh hệ được phân cực bằng dòng không đổi với giá trị 5, 7, 9 và 11mA, gần đúng với khoảng 15 mA/cm^2 - 40 mA/cm^2. Điện thế được đo theo thời gian. Phương pháp cho phép tính chính xác điện lượng phóng nạp của điện cực.

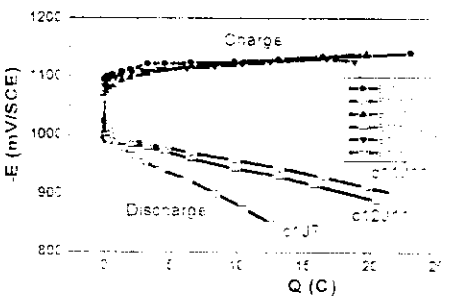
Các kết quả thu được với mẫu S1.x (hình 1.) cho thấy : Với các chu kỳ đầu hiệu suất phóng nạp còn nhỏ, nhưng với các chu kỳ sau hiệu suất tăng dần và đến chu kỳ thứ 11 - 12 hiệu suất có thể đạt tới 97 - 99 % ở các mẫu S1.0, S1.1Pc9 và S1.1Pc. Các giá trị thế phóng điện không giảm nhiều, ở cuối giai đoạn phóng, thế điện cực còn khoảng -900 mV. Tuy nhiên thế ngắt mạch vẫn còn là -1030mV.

Hình 1.

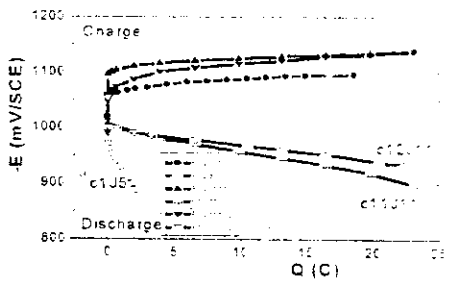
Đường cong phóng nạp của hệ mẫu S1. S1.0 : mẫu không có phụ gia. Mẫu có 3% phụ gia : S1.1Pc : S1.1Pc9: Chu kỳ thứ 1, 11, 12

Q : Điện lượng nạp (phóng), C

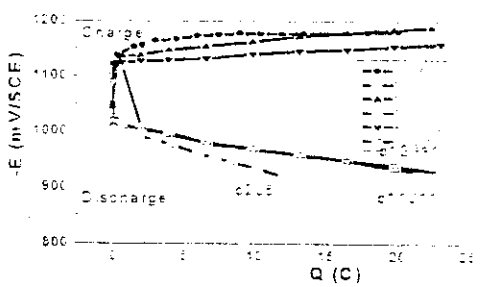
E : Thế của điện cực, mV/SCE



S1.0



S1.1Pc



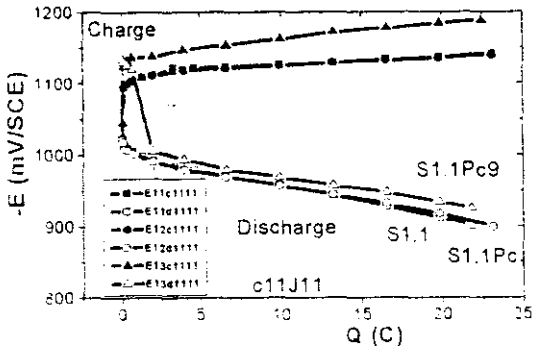
S1.1Pc9

Như vậy có thể coi quá trình phóng điện nằm trong khoảng cho phép, điện cực có thể làm việc theo chu kỳ phóng nạp một cách thuận nghịch phù hợp với chế độ làm việc lâu dài, không nằm trong vùng quá phóng. Tương tự như vậy đối với quá trình nạp. Giá trị thế nạp tương đối thấp, không vượt quá -1200 mV/SCE.

Nếu so sánh cả ba mẫu ở chu kỳ thứ 11 (hình 2), ta thấy: S1.0 và S1.1Pc có cùng đường cong phóng nạp với hiệu suất cao. Mẫu S1.1Pc9 ở chu kỳ thứ 12 (hình 1.) có thế nạp gần với S1.0 và S1.1Pc, nhưng thế phóng âm hơn, có nghĩa S1.1Pc9 có quá thế phóng thấp hơn so với hai mẫu còn lại. Trong ba mẫu, mẫu có phụ gia S1.1Pc9 tỏ ra có hiệu ứng giảm quá thế phóng, cho hiệu suất cao hơn.

Hình 2

Đường cong phóng nạp của mẫu S1. Chu kỳ phóng nạp thứ 11 của ba mẫu:
S1.0 không phụ gia;
S1.1Pc; S1.1Pc9 : 3% phụ gia
Q : Điện lượng nạp (phóng), C
E : Thế của điện cực, mV/SCE

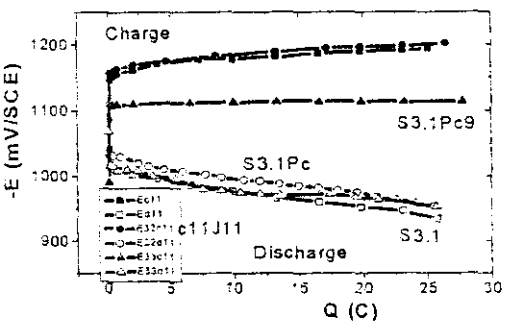


Với hệ mẫu S3.x, kết quả thu được tương tự như hệ mẫu S1.x : Pc và Pc9 đều có hiệu ứng cải thiện chế độ phóng nạp của điện cực âm. Hình 3. giới thiệu đường cong phóng nạp của ba mẫu S3.x ở chu kỳ thứ 11. Phụ gia Pc9 có đường nạp thấp, với E dương hơn, gần như không đổi chung quanh giá trị -1110mV. Quá thế nạp thấp chứng tỏ khả năng trao đổi điện tử trong quá trình khử hydro cao, điện trở chuyển điện tích thấp. Có thể đồng thời khẳng định hiệu ứng tích cực của phụ gia Pc9 (trong hệ mẫu S3.x) và của Co trong hai hệ mẫu điện cực âm S1.1Pc9 và S3.1Pc9.

Với dạng đường phóng nạp dòng tĩnh như nhau, các mẫu S3.0, S3.1Pc và S3.1Pc9 có thể coi như có cùng cơ chế phóng nạp. Về mặt động học, mẫu S3.1Pc9 có quá thế nạp nhỏ hơn, nên có thể coi qúa trình giải phóng và hấp thụ nguyên tử hydro tạo hydrid xảy ra dễ dàng hơn, ở điện thế dương hơn, so với hai mẫu còn lại.

Hình 3.

Đường cong phóng nạp của ba mẫu
S3.0 : không có phụ gia,
S3.1Pc có 3% phụ gia Pc;
S3.1Pc9 có 3% phụ gia Pc9.
Q : Điện lượng nạp (phóng), C
E : Thế của điện cực, mV/SCE



Để xác định đặc trưng điện hoá, cần xác định thế mạch hở E_o và khoảng ổn định của thế phóng. Bảng 1 cho biết giá trị của hai đại lượng này của hai hệ mẫu S1.x và S3.x. Hiệu suất phóng nạp và độ sụt thế trong quá trình phóng điện, với hiệu suất trên 95%, của cả hai hệ mẫu S1.x và S3.x, được giới thiệu trong bảng 2.

Bảng 1. Khoảng thế phóng ổn định U_{c12} U và thế ngắt mạch E_{oc12} sau phóng, chu kỳ thứ 12

	S1.0	S1.1Pc	S1.1Pc9	S3.0	S3.1Pc	S3.1Pc9
U_{c12} (mV)	-930 -1030	-900 -1000	-910 -1010	963 -1025	-900 -1000	-970 -1040
E_{oc12} (mV)	-1026	-1018	-1020	-1020	-1043	-1038

Bảng 2 cho thấy phụ gia Pc9 cho hiệu suất phóng nạp cao nhất, tính chất điện hoá của vật liệu được cải thiện. Với giá trị U, trong bảng 1. ΔE trong bảng 2., có thể

nhận thấy độ ổn định của điện thế phóng của điện cực âm thay đổi không đáng kể khi ta thêm phụ gia polyme dẫn vào vật liệu điện cực. Giá trị thế ngắt mạch Eo khá ổn định chứng tỏ khả năng duy trì trạng thái bề mặt mẫu ổn định, góp phần khẳng định một cách định tính độ bền và tuổi thọ làm việc cao của mẫu [2-4]. Bảng 2. cho biết một số đặc điểm của quá trình phóng nạp. Có thể so sánh điện thế, điện lượng và hiệu suất phóng nạp, tìm ra sự lựa chọn tối ưu.

Bảng 2. Độ giảm điện thế $\Delta E/E_{sta}$ và hiệu suất phóng nạp η (chu kỳ 12)

	S1.0	S1.1Pc	S1.1Pc9	S3.0	S3.1Pc	S3.1Pc9
$\Delta E/E_{sta}$ (%)	9.5	10	6.8	6	9.1	6.1
Q_{nl2}	27.7	26.4	26.4	22.44	19.8	23.1
Q_{ph12}	26.4	26.4	25.5	21.3	19.6	22.44
η(%)	95.3	100	96.6	94.9	98.99	97.1

ΔE : hiệu của thế đầu và cuối của khoảng ổn định thế phóng. η: hiệu suất phóng nạp.

II.2. Phân tích bề mặt mẫu bằng hiển vi điện tử quét

Bề mặt của các điện cực được phân tích bằng chụp ảnh SEM. Hình 4. giới thiệu ảnh SEM chụp trước khi đo điện hoá. Hình 5. cho biết bề mặt mẫu sau khi thực hiện 40 chu kỳ phóng nạp bằng phương pháp dòng tĩnh.

Phụ gia polyme dẫn, với kích thước khoảng 1μm được chèn vào giữa các hạt $La(NiM)_5$ có kích thước khoảng 50μm (mẫu S3.1Pc và S3.1 Pc9). Polyme dẫn có thể làm cầu nối tiếp xúc điện. Phần bề mặt hạt rắn tiếp xúc với phụ gia không bị che chắn khỏi dung dịch như khi tiếp xúc với hạt rắn, vì với độ xốp cao polyme dẫn có thể lưu trữ dung dịch điện ly. Với tỉ lệ nhất định polyme dẫn trong thành phần, diện tích hiệu dụng được hoạt hoá trong điện cực âm tăng lên so với khi không có polyme dẫn.

Kết qua trong hình 5. cho thấy kích thước hạt của mẫu S3.0 nhỏ hơn so với mẫu có phụ gia S3.1Pc, S3.1Pc9. Hiện tượng này có thể giải thích bởi ảnh hưởng của phụ gia đến sự co giãn mạng tinh thể trong quá trình hấp thụ và giải phóng hydro. Sự có mặt của chất đệm chèn polyme đàn hồi có thể đã hạn chế quá trình giãn nở không đàn hồi của hạt, do đó cản trở quá trình nứt gẫy các hạt, giữ được kích thước hạt lớn hơn mẫu không có polyme dẫn pha thêm vào điện cực. Điều đó góp phần quan trọng giữ vững và duy trì độ ổn định làm việc của mẫu nói chung, của quá trình phóng nạp nói riêng[2].



S3.0 S3.1Pc S3.2Pc9

Hình 4. Ảnh SEM của mẫu chưa đo điện hoá. S3.1Pc và S3.1Pc9 có 3% phụ gia.



S3.0 S3.1Pc S3.2Pc9

Hình 5. Ảnh SEM của các mẫu (ảnh trong hình 4.) sau 40 chu kỳ phóng nạp.

III. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu đường cong phóng nạp và phân tích bề mặt hai hệ mẫu S1.x và S3.x. với 3% phụ gia Pc và Pc9. có thể rút ra một số kết luận sau :

1. Vật liệu $La(Ni\text{-}M)_5$ chế tạo được có khả năng làm việc ổn định. hiệu suất cao
2. Cả hai phụ gia polyme dẫn Pc và Pc9. gồm 90% PANi + 10% chất hoạt hoá Pc hoặc Pc9. với tỉ lệ 3%. trong điện cực âm $La(Ni\text{-}M)_5$ đều cải thiện quá trình phóng nạp của điện cực : nâng cao hiệu suất và độ ổn định. Phụ gia Pc9 có hiệu ứng tốt hơn loại Pc.
3. Điện trở nhỏ và độ xốp cao của phụ gia polyme dẫn có thể góp phần giải thích hiệu ứng tích cực lên quá trình phóng nạp : Phụ gia polyme dẫn có thể tạo cầu nối tiếp xúc điện giữa các hạt. làm tăng bề mặt hoạt hoá và góp phần lưu giữ dung dịch điện ly.

Việc hoàn thiện khả năng ứng dụng của phụ gia polyme dẫn đang được quan tâm nghiên cứu nhằm nâng cao hiệu suất và cải thiện độ ổn định của pin nạp Ni-MH.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Lê Xuân Quế. Lưu Tuấn Tài. Nguyễn Phú Thuỷ. Nguyễn Hữu Tình. Bài giới thiệu trong hội nghị này

[2]. P.H.L Notten. rechageable Ni-Mh batteries: a successful new concept

[3]. Le Xuan Que. Luu Tuan Tai. Nguyen Phu Thuy. Bui Thi Hang. Nguyen Thi Nu. Dinh Mai Thanh. Pham Van Tuyen. Proceeds. Intern. Workshop Mater. Sci.. IWOMS. Hanoi. 2- 4 Novembre 1999. Hanoi. VN. Vol. II, pp 593-596

[4]. Luu Tuan Tai. Bui Thi Hang. Nguyen Thi Nu. Nguyen Phu Thuy. Le Xuan Que. Proceeds Intern Workshop Mater Sci., IWOMS. Hanoi. 2- 4 Novembre 1999. Vol. II. pp 621-624

XÁC ĐỊNH ẢNH HƯỞNG CỦA Cr, Cu VÀ Si TỚI TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC ÂM $LaNi_{4.5}M_{0.5}$ TRONG PIN NẠP Ni-MH

DEFINING THE EFFECTS OF CR, CU AND SI ON THE PROPERTIES OF ELECTRODES MATERIAL $LaNi_{4.5}M_{0.5}$

Lưu Tuấn Tài, Lê Xuân Quế*, Hoàng Tú, Nguyễn Thị Nụ
ITIMS, BGD&ĐT ; *VKTNĐ, TTKHTN&CNQG, Hà nội

Abstract:

Three elements Cu, Cr and Si were chosen as additives replacing partially Ni in the negative electrode materials $La(Ni-M)_5$. Their effects on the crystalline, magnetic and electrochemical properties of the electrodes were examined. The lattice parameters, magnetic properties of the samples are slightly modified corresponding to the additives, but strongly modified with hydrogenation. Si seems to be suitable additive components for the materials. Especially, with Si additive the discharge process of the electrode was stable without a big ohmic drop and with high efficiency.

Tóm tắt :

Ba nguyên tố được chọn đưa vào vật liệu điện cực $La(Ni-M)_5$ là M = Cu, Cr và Si. Tính chất từ, hằng số mạng và các tính chất điện hoá của mẫu có phụ gia trên đây đã được xác định. chất pha thêm Si tỏ ra là nguyên tố làm phụ gia cho điện cực phù hợp hơn cả: không làm thay đổi quá trình phóng nạp của mẫu, độ sụt thế khi phóng nhỏ và hiệu suất phóng điện cao.

I. Giới thiệu

Vật liệu dạng $La(Ni-M)_5$ có cấu trúc mạng lục giác, với đặc tính có thể hấp thụ cũng như giải hấp thụ một lượng lớn hydrô nguyên tử tại áp suất khí quyển và nhiệt độ phòng mà không làm hỏng cấu trúc mạng, đã được ứng dụng để làm vật liệu điện cực âm của pin Ni-MH. M là ký hiệu chung các nguyên tố pha thêm. Chỉ với một tỉ lệ nhỏ so với Ni, các nguyên tố pha thêm M có thể cải thiện đáng kể tính chất điện hoá của vật liệu điện cực. Độ ổn định, hiệu suất phóng nạp và độ bền, độ lặp lại tăng lên đáng kể khi có Co, Al, Mn như là các chất pha thêm trong thành phần của vật liệu. Tuy nhiên việc pha thêm Co làm tăng đáng kể giá thành. Để nâng cao và hoàn thiện chất lượng điện cực âm cũng như giảm giá thành sản phẩm, các nghiên cứu chất pha thêm M vào vật liệu điện cực âm vẫn luôn được quan tâm nghiên cứu đưa vào ứng dụng. Các nguyên tố pha thêm phải đảm bảo một số yêu cầu :

- Đảm bảo chất lượng hấp thụ và nhả hấp thụ của vật liệu. Với yêu cầu này, chất pha thêm không được làm thay đổi cấu trúc mạng của vật liệu. Các hằng số mạng chỉ được thay đổi nhỏ đảm bảo không gian hấp thụ và lưu trữ hydro. Liên kết giữa hydro với chất pha thêm không ảnh hưởng đến liên kết hydrid cố hữu của vật liệu. Độ bền, độ lặp lại, độ ổn định, tuổi thọ làm việc... của vật liệu điện cực khi làm việc không được giảm khi pha thêm các chất phụ gia M vào thành phần của vật liệu.
- Công nghệ pha chế thuận tiện.
- Giá thành phù hợp

Với các yêu cầu trên đây, có nhiều nguyên tố và tổ hợp của chúng có thể làm chất pha thêm cho vật liệu điện cực âm như M = Co, Al, Mn, Fe, Cu.... Trong bài này, chúng tôi giới thiệu ảnh hưởng của việc pha thêm ba nguyên tố là M = Cu, Cr và Si lên tính chất từ và điện hoá của vật liệu $LaNi_{4.5}M_{0.5}$.

II. Các phương pháp thực nghiệm

Tạo mẫu bột: Hợp kim $La(Ni\text{-}M)_5$ được tổng hợp bằng phương pháp nóng chảy hồ quang chân không (arc-melting) với hoá chất sử dụng đạt độ tinh khiết cao (99,99%). Sau đó mẫu đã nấu được nghiền nhỏ tới kích thước lớn nhất là 50 µm (dùng rây 50 µm để rây mẫu sau khi nghiền).

Chế tạo mẫu điện cực : Bột mẫu được ép bằng lực 8000 kg/cm^2 thành những viên nhỏ có đường kính bề mặt là 6 mm và dày 4mm. Sau đó dùng keo bạc tạo tiếp xúc điện với dây dẫn bằng đồng. Đúc mẫu trong keo epoxy tạo dáng điện cực và che phủ phần bề mặt không tiếp xúc với dung dịch điện ly khi thử nghiệm. Các mẫu ký hiệu như sau :

Tu1 : $LaNi_{4,5}Cu_{0,5}$; Tu2 : $LaNi_{4,5}Cr_{0,5}$; Tu3 : $LaNi_{4,5}Si_{0,5}$

Hydrid hoá được thực hiện bằng phương pháp hoá học trong H_2O với $NaBH_4$.

Phân tích cấu trúc được tiến hành trên hệ nhiễu xạ tia X Siemen D5000. Tính chất từ của mẫu được tiến hành khảo sát bằng đường cong từ trễ, và đường từ nhiệt trên hệ đo VSM tại trung tâm ITIMS.

Các phép đo điện hoá: Đo thế mạch hở ban đầu E_i theo thời gian ngâm trong dung dịch kiềm KOH 6M, xác định đường cong phóng nạp của điện cực được thực hiện với hệ đo ba điện cực, điện cực làm việc - điện cực đối Pt - điện cực so sánh calomen bão hoà SCE, và thiết bị Potentiostat SOTELEM (Pháp), tại Viện kỹ thuật Nhiệt Đới, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ quốc gia. Nhiệt độ thử nghiệm là nhiệt độ phòng. Dung dịch đo ở trạng thái tĩnh không khuấy.

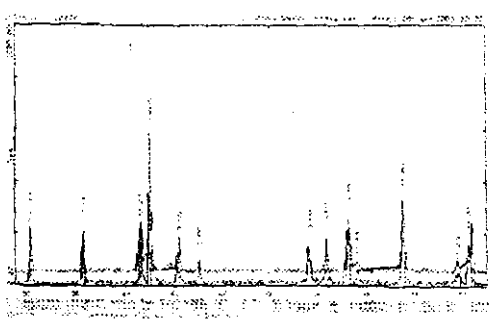
III. Kết quả và thảo luận

III.1. Phân tích cấu trúc các mẫu bột tạo được bằng nhiễu xạ tia X

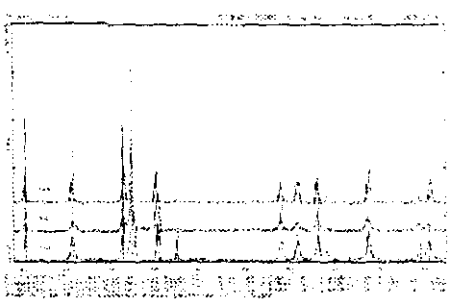
Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu trước khi hydrid hoá được giới thiệu trong hình 1., phổ của các mẫu sau khi hydrid hoá được giới thiệu trong hình 2.

Kết qủa phổ nhiễu xạ tia X cho thấy không có sự thay đổi về cấu trúc mạng. Các pic đặc trưng của vật liệu không bị đổi vị, tuy nhiên về cường độ các pic có sự khác nhau đáng kể. Hydrid hoá chỉ làm thay đổi cường độ các pic. Các nguyên tử hydro hấp thụ trong mạng tinh thể làm giãn nở mạng gây biến dạng các pic đặc trưng.

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu trước và sau khi hydrid hoá, hình 1. và 2., có thể tính được kích thước mạng trước (a_0, c_0) và sau hydrid hoá (a_1, c_1). Kết qủa tính được giới thiệu trong bảng 1. Như vậy khi hydrid hoá đã làm giãn nở mạng: các pic đều được nở rộng ra và lệch đi so với trước. Điều này chứng tỏ đã có nguyên tử hydro xâm nhập vào mạng với áp suất và năng lượng liên kết nhất định làm nở mạng tinh thể, nhưng cấu trúc mạng vẫn giữ nguyên không đổi.



Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu Tu1a và Tu2a trước hydrid hoá (ký hiệu a).



ình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu Tu1a. u2a và Tu3a sau hydrid hoá (ký hiệu b).

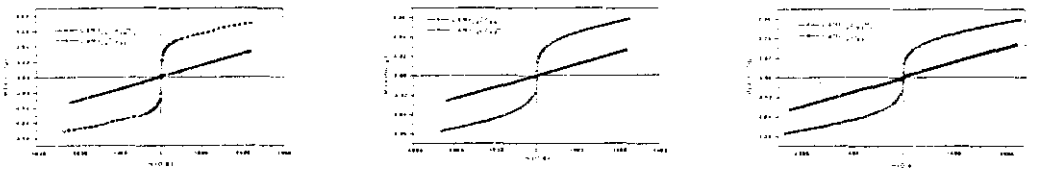
Bảng 1: Kích thước hằng số mạng của các mẫu trước và sau hydrid hoá (Å)

Mẫu	Công thức	a_0	a_1	c_0	c_1	v_0(Å^3)	v_1(Å^3)
Tu1.a	$LaNi_{4.5}Cu_{0.5}$	5,030	5,037	3,995	4,011	87,535	88,131
Tu2.a	$LaNi_{4.5}Cr_{0.5}$	5,034	5,045	3,998	4,006	87,740	88,301
Tu3.a	$LaNi_{4.5}Si_{0.5}$	5,026	5,041	4,020	4,029	87,943	88,667

a_o, c_o và v_o : trước khi hydrid hoá, a_1, c_1 và v_1 : sau khi hydrid hoá, v : thể tích mạng

III.2. Khảo sát tính chất từ của các mẫu trước và sau khi có sự hấp thụ hydro.

Các phép đo đường cong từ hoá và quá trình từ nhiệt được tiến hành trong từ trường 11000 Oe. Hình 3. cho thấy các mẫu trước khi hydrid hoá đều thể hiện tính chất thuận từ, độ từ thẩm χ của chúng được nêu trong bảng 2.



Hình 3. : Đường cong từ hoá của các mẫu trước (đường tuyến tính thuận từ) và sau khi hydrid hoá (đường cong sắt từ)

Bảng 2: Độ từ thẩm χ của mẫu gốc và nhiệt độ Curie (T_C) của mẫu đã hydrid hoá

	Trước khi hydrid	χ(10^6)		Sau khi hydrid	T_C(K)
Tu1.a	$LaNi_{4.5}Cu_{0.5}$	3,01	Tu1.b	$LaNi_{4.5}Cu_{0.5}H_x$	485
Tu2.a	$LaNi_{4.5}Cr_{0.5}$	2,35	Tu2.b	$LaNi_{4.5}Cr_{0.5}H_x$	495
Tu3.a	$LaNi_{4.5}Si_{0.5}$	2,49	Tu3.b	$LaNi_{4.5}Si_{0.5}H_x$	465

Các mẫu sau khi hydrid hoá thể hiện rõ ràng tính chất sắt từ. Sở dĩ như vậy là do khi hydrid hoá đã có sự xuất hiện các nguyên tử Ni không liên kết, tính chất sắt từ của các mẫu chính là do các nguyên tử này quyết định. Từ phép đo từ nhiệt có thể xác định được nhiệt độ Curie (bảng 2).

III..3. Nghiên cứu tính chất điện hoá

III.3.1. Đo thế cân mạch hở ban đầu E_0 của các mẫu:

Sự phụ thuộc của thế ban đầu E_0 của các mẫu vào thời gian nhúng trong dung dịch KOH nồng độ 6M được biểu diễn trên hình 4. Kết quả giới thiệu trong hình 4. cho thấy thế ban đầu của các mẫu biến động khá mạnh theo thời gian ngâm mẫu.

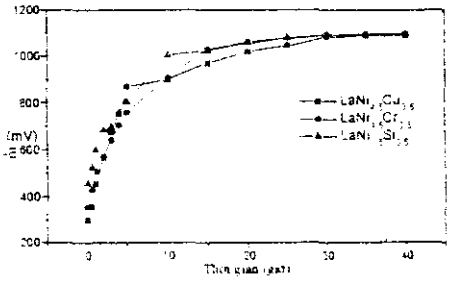
Giá trị thế mạch hở chỉ ổn định sau một khoảng thời gian thử nghiệm khá dài. Giá trị E_0 của các mẫu được so sánh với điện cực so sánh Calomen bão hoà. chúng được thống kê như sau:

$LaNi_{4.5}Cu_{0.5}$: - 1087 mV

$LaNi_{4.5}Cr_{0.5}$: - 1097 mV

$LaNi_{4.5}Si_{0.5}$: - 1094 mV

Như vậy thế mạch hở E_0 của các mẫu khác nhau không nhiều, cả về quá trình ổn định theo thời gian lẫn về giá trị tuyệt đối.

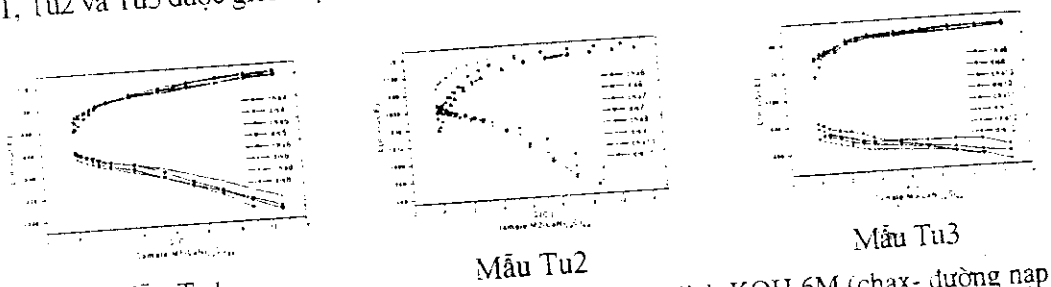


Hình 4. Sự phụ thuộc thế ban đầu E_0 vào thời gian nhúng trong dung dịch KOH 6M

Các nguyên tố pha thêm Cu, Cr và Si đều không có ảnh hưởng đáng kể đến giá trị Eo ban đầu của điện cực.

III..3.2. Nghiên cứu tính chất điện hoá bằng đường cong phóng nạp

Đường cong phóng nạp là đường biểu diễn sự biến thiên của thế điện cực theo điện lượng Q của quá trình phóng nạp. Đường cong E - Q của quá trình phóng nạp của các mẫu Tu1, Tu2 và Tu3 được giới thiệu trong hình 5.



Mẫu Tu1 Mẫu Tu2 Mẫu Tu3

Hình 5. Đường cong phóng nạp của các mẫu trong dung dịch KOH 6M (chax- đường nạp lần thứ x, disx-đường phóng lần thứ x)

Đường cong phóng nạp của mẫu Tu2 ($LaNi_{4.5}Cr_{0.5}$) có dạng kém ổn định nhất. Sau 10 chu kỳ phóng nạp điện thế phóng vẫn giảm nhanh với hai độ dốc khác nhau chứng tỏ có hai quá trình điện hoá khác nhau trong khi phóng. Như vậy Cr làm thay đổi quá trình phóng điện và làm giảm hiệu suất phóng nạp của mẫu nghiên cứu.

Mẫu $LaNi_{4.5}Cu_{0.5}$ và $LaNi_{4.5}Si_{0.5}$ cho thế phóng ổn định hơn, độ sụt thế nhỏ hơn. Đặc biệt là mẫu Tu3 ($LaNi_{4.5}Si_{0.5}$) có đường cong phóng nạp sớm đạt tới trạng thái ổn định, chỉ sau 3 chu kỳ đầu. Hơn nữa, thế phóng của mẫu có Si giảm chậm, trong khoảng điện lượng của quá trình phóng, hiệu suất gần 100%, điện thế phóng gần như không thay đổi. Điều đó cho phép nhận định nguyên tố á kim là Si hoàn toàn có thể sử dụng làm vật liệu phụ gia cho điện cực âm của pin nạp Ni-MH, đảm bảo không làm thay đổi cơ chế quá trình phóng điện của pin, làm cho điện thế làm việc (điện thế phóng) ổn định và hiệu suất phóng nạp cao.

IV. Kết luận

Các kết quả nghiên cứu trên đây cho phép rút ra một số kết luận sau :

a/ Cấu trúc mạng không phụ thuộc M, nhưng mạng bị biến dạng do pha thêm M. Hydrid hoá làm biến đổi hằng số mạng.

b/ Trong ba loại chất thêm, Cr làm thay đổi tính chất điện hoá của vật liệu, Si có thể thay thế vào vật liệu điện cực âm mà không làm thay đổi tính chất điện hoá của hệ. Mẫu có Si pha thêm có thế phóng điện ổn định, độ sụt thế nhỏ với hiệu suất làm việc khá cao.

c/ Có thể khảo sát hệ thống hơn ảnh hưởng của chất pha thêm Si, xác định cơ chế làm việc và công nghệ pha chế tối ưu cho điện cực.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Le Xuan Que, Luu Tuan Tai, Nguyen Phu Thuy, Bui Thi Hang, Nguyen Thi Nu, Dinh Mai Thanh, Pham Van Tuyen, Proceeds. Intern. Workshop Mater. Sci., IWOMS, Hanoi. 2- 4 Novembre 1999, Hanoi, VN, Vol. II, pp 593-596

[2]. Luu Tuan Tai, Bui Thi Hang, Nguyen Thi Nu, Nguyen Phu Thuy, Le Xuan Que, Proceeds Intern Workshop Mater Sci., IWOMS, Hanoi, 2- 4 Novembre 1999, Vol. II, pp 621-624

CHẤT THÊM Si VÀ PHƯƠNG PHÁP ORD VỚI TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC ÂM $La(Ni\text{-}M)_5$ TRONG PIN NẠP Ni-MH

Si ADDITIVE AND ORD TECHNIQUE WITH $La(Ni\text{-}M)_5$ ELECTRODE MATERIALS

Lưu Tuấn Tài, Lê Xuân Quế*, Hoàng Tú, Nguyễn Thị Nụ
ITIMS, BGD&ĐT ; *VKTNĐ, TTKHTN&CNQG. Hà nội

Abstract:

The electrode materials were prepared using two methods : arc-melting (classic) and ORD (oxide reduction diffusion). For Cu additive, ORD can give a good product with fairly single - phase $LaNi_{4.5}Cu_{0.5}$, but the combination phase between Si and reducer Ca forms a barrier reducing Si diffusion to the interstitial of the parent alloy lattices. The materials prepared by arc-melting are capable to improve the electrochemical properties of the electrodes, but that one by ORD requires a higher overpotential in both process : charge and discharge reaction. Si additive in the electrode materials $La(Ni\text{-}M)_5$ can replace partially Co in the electrode without any unsuitable modification of the charge - discharge properties.

Tóm tắt :

Hai phương pháp chuẩn bị vật liệu $La(NiM)_5$ được sử dụng : arc-melting và ORD (oxide reduction diffusion). Phương pháp ORD tạo mẫu một pha với chất thêm là Cu, nhưng với Si mẫu tạo được có chất lượng kém hơn. Các mẫu chuẩn bị bằng ORD đều cho quá thế phóng và nạp cao hơn với độ ổn định kém, dẫn đến hiệu suất chu kỳ phóng nạp thấp. Si có thể thay thế một phần Co trong điện cực âm $La(NiM)_5$.

I. Giới thiệu

Trong thành phần vật liệu điện cực âm của hệ pin nạp Ni-MH hàm lượng Co chỉ chiếm 10% nhưng lại quyết định tới 50% giá thành của vật liệu. Chính vì vậy để giảm giá thành nhiều nghiên cứu được thực hiện nhằm thay thế một phần Co trong điện cực âm và tối ưu hoá công nghệ tổng hợp vật liệu [1 - 3]. Si là nguyên tố có ảnh hưởng tốt lên vật liệu điện cực âm của pin nạp Ni-MH [3], có thể thay thế một phần Co trong mạng tinh thể La(Ni-M) mà không làm ảnh hưởng đến tính chất điện hoá phóng nạp và tích trữ hydro của chúng.

Pha thêm một nguyên tố phụ gia vào vật liệu, ngoài yêu cầu về độ tinh khiết, giá thành, còn phải tính đến giải pháp công nghệ và điều kiện kỹ thuật pha chế. Vật liệu $La(Ni\text{-}M)_5$ thường được sản xuất bằng phương pháp arc - melting, nấu chảy hồ quang chân không (thực chất có lượng nhỏ khí argon để hạn chế oxy hoá), có thể cho phép pha chế thêm hầu hết các loại phụ gia kim loại và á kim. Với nguyên tố dễ bay hơi, phương pháp này không thuận lợi, không tiết kiệm được nguyên liệu. Phương pháp ORD là một phương pháp mới, có nhiều ưu điểm nổi bật : vật liệu có độ tinh khiết và độ đồng nhất (homogeneity) cao. Tuy nhiên nếu các thành phần của vật liệu có thể tạo pha liên kết riêng trước khi tạo hợp kim $La(Ni\text{-}M)_5$ sẽ hạn chế kết quả, làm giảm chất lượng sản phẩm và tăng giá thành. Vì vậy việc nghiên cứu ảnh hưởng của các giải pháp công nghệ có ý nghĩa thực tế cao, nhằm tìm ra công nghệ thích hợp nhất cho chế tạo vật liệu với phụ gia định trước.

Trong bài báo này kết quả nghiên cứu thay thế một phần Co bằng Si được giới thiệu. Phương pháp hoàn nguyên khuếch tán (ORD - oxide reduction diffusion) cho tổng hợp vật liệu được áp dụng trong quá trình tạo mẫu để so sánh với phương pháp truyền thống arc-melting. Các loại mẫu vật liệu nghiên cứu được chế tạo, trên cơ sở nền La - Ni, là các loại sau :

- Nấu chảy bằng phương pháp arc - melting :
  + $LaNi_{3.7}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.3}$ + $LaNi_{3.7}Co_{0.5}Si_{0.2}Mn_{0.3}Al_{0.3}$
  + $LaNi_{3.7}Co_{0.35}Si_{0.35}Mn_{0.3}Al_{0.3}$ + $LaNi_{3.7}Si_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.3}$
- Chuẩn bị bằng phương pháp ORD : + $LaNi_{4.5}Cu_{0.5}$; + $LaNi_{4.5}Si_{0.5}$

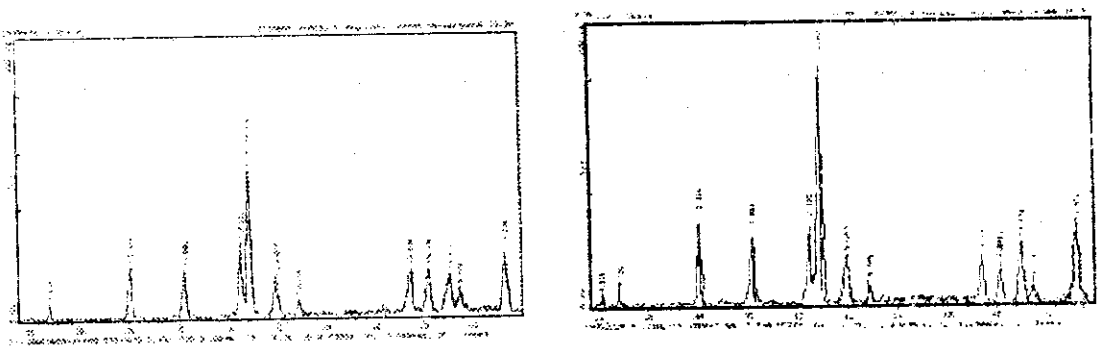
Thiết bị và điều kiện thực nghiệm : Kỹ thuật thực nghiệm được nêu chi tiết trong tài liệu [3]. Với phương pháp ORD, các oxít đất hiếm, bột mịn kim loại và chất pha thêm (Cu, Si...), tác nhân khử Ca với độ tinh khiết cao được sử dụng. Mẫu được nung đến 1000°C trong khí Ag bằng lò điện. Sau đó loại bỏ Ca dư và CaO trong nước. Bột sản phẩm được ép tạo mẫu điện cực nghiên cứu, như đã nêu chi tiết trong tài liệu [3].

II. Kết quả và thảo luận

II.1. *Phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X các mẫu bột tạo được*

Mẫu điện cực âm tổng hợp bằng phương pháp arc-melting:

Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu đa thành phần được tổng hợp bằng phương pháp arc-melting là đơn pha, cấu trúc lục giác của mạng không bị thay đổi. Phổ nhiễu xạ tia X điển hình của một số mẫu được giới thiệu trong hình 1. Kích thước mạng được nêu trong bảng 1., trong đó(a_0, c_0) là các hằng số mạng của mẫu.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu M5.2 (trái) và M5.3 (phải)

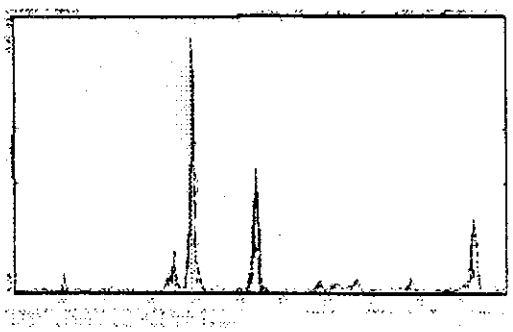
Bảng 1. Hằng số mạng của các mẫu nghiên cứu.

Ký hiệu mẫu	Công thức các mẫu	a_0(Å)	c_0(Å)
M5.0	$LaNi_{3.7}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.3}$	5.068	4.050
M5.1	$LaNi_{3.7}Co_{0.5}Si_{0.2}Mn_{0.3}Al_{0.3}$	5.061	4.047
M5.2	$LaNi_{3.7}Co_{0.35}Si_{0.35}Mn_{0.3}Al_{0.3}$	5.056	4.042
M5.3	$LaNi_{3.7}Si_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.3}$	5.044	4.036

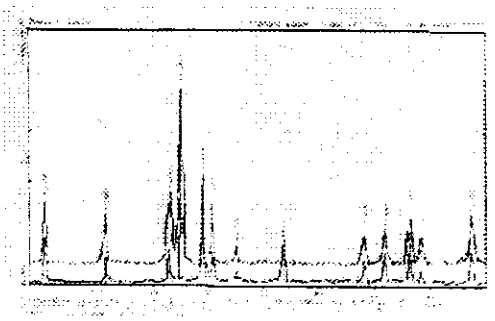
Rõ ràng là a_0 và c_0 của tất cả các mẫu có Si thay thế cho Co đều bị giảm. Mức độ giảm càng lớn khi lượng Co bị thay thế càng nhiều.

Mẫu điện cực âm tổng hợp bằng phương pháp ORD:

Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu tạo bằng phương pháp ORD có cấu trúc mạng tương tự như mẫu tạo bằng arc - melting. Tuy nhiên dù chưa tiến hành hydrid hoá, các pic của mẫu tạo bằng phương pháp ORD có dạng tương ứng với các pic của các mẫu đã hydrid hoá, xem hình 2a. và hình 2b. Như vậy mẫu tạo bằng phương pháp ORD đã có hydrô nguyên tử xâm nhập vào mạng và tíc tụ bền trong mạng ở nhiệt độ thường.



Hình 2a. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu $LaNi_{4.5}Si_{0.5}$ tổng hợp bằng phương pháp ORD



Hình 2b. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu $LaNi_{4.5}Cu_{0.5}H_x$ tổng hợp bằng hai phương pháp arc-melting và ORD

Có thể giải thích việc hydrid hoá của mẫu ORD như sau. Chất khử Ca dư trong mẫu khi rửa nước sẽ khử nước ngay trên bề mặt hợp kim tạo hydro nguyên tử có độ hoạt hoá cao theo sơ đồ phản ứng : $Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H$. Hydro nguyên tử được hấp phụ trên bề mặt sau đó khuếch tán và bị hấp thụ bền trong mạng tinh thể của $La(Ni\text{-}M)_5$.

Mẫu $LaNi_{4.5}Cu_{0.5}$ được tổng hợp bằng phương pháp ORD cho kết quả đơn pha. Nhưng mẫu $LaNi_{4.5}Si_{0.5}$ lại không cho kết quả đơn pha như dự kiến (hình 2a.). Điều này do có sự tạo pha giữa nhân tố khử Ca với Si, ngăn cản sự khuếch tán của Si vào mạng. Đây là hạn chế của phương pháp ORD đối với nguyên tố pha thêm Si.

II.2. Nghiên cứu tính chất điện hoá.

II.2.1. Đo thế cân bằng ban đầu E_0 của các mẫu:

Điện cực được nhúng trong dung dịch KOH 6M, điện thế mạch hở của điện cực được đo theo thời gian ngâm mẫu, với điện cực so sánh là calomen ($Hg/HgCl_2$) bão hoà. Giao động của thế điện cực theo thời gian thử nghiệm được giới thiệu trong hình 3.

Điện thế mạch hở của các mẫu có chiều hướng biến thiên tương tự như nhau. Giá trị thế ổn định sau khoảng 30h ngâm mẫu được xác định : thế E_0 của các mẫu ORD gần bằng -1090 mV/SCE, trong khi các mẫu đa thành phần khác có Eo = -1050mV/SCE. Điều này cho thấy mẫu ORD có khả năng bị oxy hoá cao hơn, khả năng bền môi trường kém hơn các mẫu đa thành phần có điện thế dương hơn.

Các nguyên tố pha thêm như Mn và Al làm giá trị của E_0 dương hơn, có thể do các nguyên tố này có khả năng thụ động cao hơn. Màng thụ động trên bề mặt với oxít của các nguyên tố này, khá bền, góp phần làm tăng độ ổn định phóng nạp của điện cực âm.

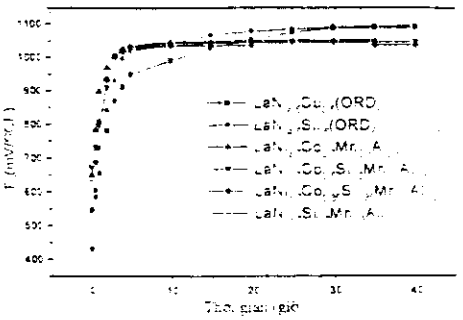
Cần lưu ý là các mẫu ORD đã bị nhiễm hydrô trong khi rửa nước [3], hydrô bị hấp thụ có thể làm giảm thế ổn định Eo của điện cực.

Hình 3.

Đường cong biểu diễn sự biến thiên của thế ban đầu (E_0) theo thời gian.

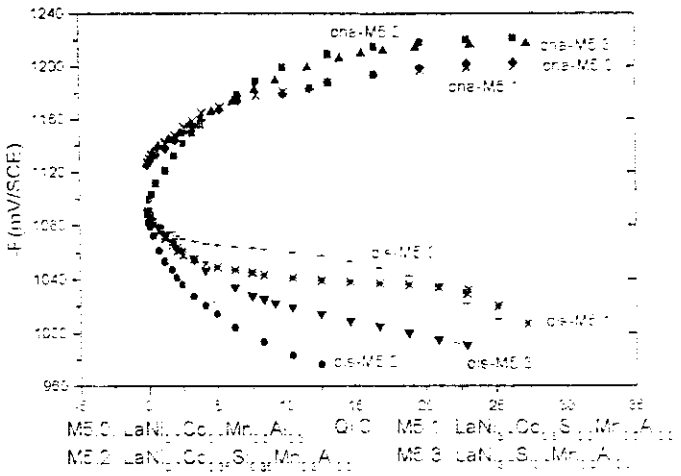
Các giá trị E_0 ổn định đo được :

$LaNi_{4.5}Cu_{0.5}$(ORD)	-1091 mV
$LaNi_{4.5}Si_{0.5}$(ORD)	-1095 mV
$LaNi_{3.7}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.3}$	-1052 mV
$LaNi_{3.7}Co_{0.5}Si_{0.2}Mn_{0.3}Al_{0.3}$	-1048 mV
$LaNi_{3.7}Co_{0.35}Si_{0.35}Mn_{0.3}Al_{0.3}$	-1038 mV
$LaNi_{3.7}Si_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.3}$	-1046 mV



II..2.2. Nghiên cứu đường cong phóng nạp

Hình 4. giới thiệu ảnh hưởng của Si đến đường phóng nạp của điện cực nghiên cứu. Khi thay thế 20% Co bằng Si, đường phóng nạp không thay đổi. Nhưng khi hàm lượng Si tăng lên cao hơn, đường phóng nạp không ổn định, quá thế phóng và quá thế nạp đều tăng lên khá mạnh. Nguyên nhân có thể không phải do sự thay đổi hằng số mạng. Có thể nghiên cứu hiện tượng trên cơ sở các cơ chế của quá trình phóng nạp.



Hình 4. Đường phóng nạp thứ 12 của mẫu có Si thay thế Co.

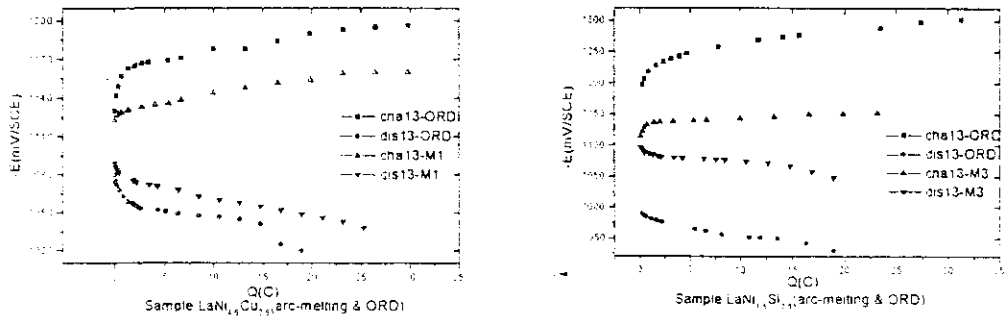
Có thể lấy quá trình nạp làm ví dụ. Quá trình này có thể được chia thành 4 bước : 1/ hấp phụ ion H^+, 2/ phóng điện tạo nguyên tử H, 3/ khuếch tán sản phẩm H vào trong mạng, 4/ định vị H trong mạng tinh thể. Quá trình phóng điện sẽ có các bước phản ứng ngược lại. Bất kỳ giai đoạn nào trong 4 bước phản ứng trên đây, nếu có tốc độ nhỏ nhất, đều có ảnh hưởng quyết định đến quá thế điện cực. Như vậy để giải thích bản chất hiện tượng trên cần nghiên cứu hệ thống các bước của quá trình phản ứng.

Trong số mẫu thay thế Co bằng Si, mẫu thay thế 20% Co cho khả năng lưu trữ điện năng và độ ổn định của vật liệu điện cực cao nhất. Tuy nhiên, đây mới chỉ là kết quả bước đầu, cần nghiên cứu hệ thống hơn để tìm ra thành phần hợp lý tối ưu nhất.

II..2.3. So sánh đường cong phóng nạp của mẫu tạo bởi hai phương pháp

Để so sánh, đường cong phóng nạp của các mẫu được tổng hợp bằng hai phương pháp được giới thiệu trong hình 5. Trong cùng điều kiện phóng nạp, thế nạp của mẫu ORD âm hơn nhiều so với mẫu arc-melting. Ngược lại thế phóng của mẫu ORD lại dương hơn khá nhiều so với mẫu arc-melting. Điều đó dẫn đến quá thế phóng nạp đều cao, độ sụt thế khá lớn, không phù hợp cho quá trình làm việc của điện cực. Do thế phóng bị sụt nhanh, dẫn đến hiệu suất phóng nạp của điện cực

ORD chế tạo trên đây khá thấp. Nguyên nhân của hiện tượng có thể do tính chất bề mặt của điện cực, độ sạch và khả năng tồn tại tạp chất ức chế một hoặc nhiều quá trình trong 4 bước phản ứng phóng nạp của điện cực được nêu trên đây.



Hình 4.7: Đường cong phóng nạp lần thứ 13 của hai loại mẫu ORD và arc-melting

III. Nhận xét

Qua kết quả nghiên cứu trên đây có thể rút ra một số nhận xét ban đầu :

1. Nguyên tố Si có thể thay thế một phần cho Co trong thành phần vật liệu điện cực âm $La(Ni\text{-}M)_5$ làm pin nạp Ni-MH
2. Phương pháp hoàn nguyên khuếch tán (ORD) có thể tổng hợp được mẫu $LaNi_{4.5}Cu_{0.5}$ với kết quả đơn pha, nhưng với mẫu $LaNi_{4.5}Si_{0.5}$, sự tạo pha giữa Si và nhân tố khử Ca ngăn cản quá trình khuếch tán của Si vào mạng, làm giảm khả năng tạo hợp kim
3. Nghiên cứu bước đầu cho thấy phương pháp ORD chế tạo được vật liệu điện cực âm có hiệu suất và độ ổn định không cao bằng phương pháp truyền thống arc-melting. Vấn đề này cần được khảo sát kỹ càng và hệ thống hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Le Xuan Que, Luu Tuan Tai, Nguyen Phu Thuy, Bui Thi Hang, Nguyen Thi Nu, Dinh Mai Thanh, Pham Van Tuyen, Proc.. Intern. Worksh. Mater. Sci., IWOMS, Hanoi, 2- 4 Nov. 1999, Vol. II, p 593

[2]. Luu Tuan Tai, Bui Thi Hang, Nguyen Thi Nu, Nguyen Phu Thuy, Le Xuan Que, Proc. Intern Workshop Mater Sci., IWOMS, Hanoi. 2- 4 Nov. 1999, Vol. II, p. 621

[3]. Lưu Tuấn Tài, Lê Xuân Quế, Hoàng Tú, Nguyễn Thị Nụ, Bài trong hội nghị này

PHÂN TÍCH CẤU TẠO CÁC HỢP CHẤT FOMAZAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ ĐIỆN TỬ VÀ PHỔ KHỐI LƯỢNG

STRUCTURAL ANALYSE OF SOME FORMAZANES BY ELECTRON AND MASS SPECTROSCOPY

Nguyễn Đình Triệu

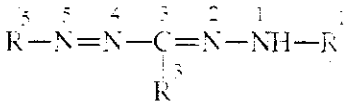
Khoa Hóa-Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Đại học Quốc gia Hà nội

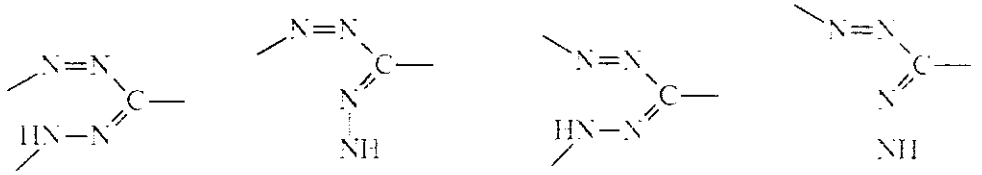
Summary

Structure of some formazanes containing thiophens, furans, pyrrole, pyridine oxadiazole and quinoline was studied by electron and mass spectroscopy. Experimental results showed that mass spectroscopy can clearly identify the complete structure of this formazanes.

Fomazan là dãy hợp chất màu được nghiên cứu rất nhiều, nó được sử dụng làm phẩm nhuộm nhiều loại sợi bông, len, da, nilon và làm thuốc thử phân tích xác định nhiều nguyên tố như Cu, Co, Ni, Mn, Al, Pd... [1] do tính chất tạo phức dễ dàng của nó với các nguyên tố kim loại. Về mặt cấu tạo, fomazan có mạch liên kết chính như sau:



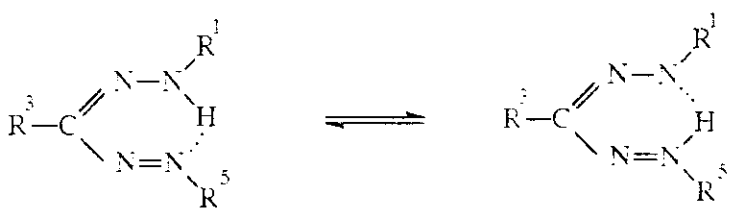
Các nghiên cứu cho thấy chúng tồn tại ở bốn cấu hình khác nhau: cis-syn, cis-anti, trans-syn và trans-anti:



cis – syn cis – anti trans – syn trans – anti

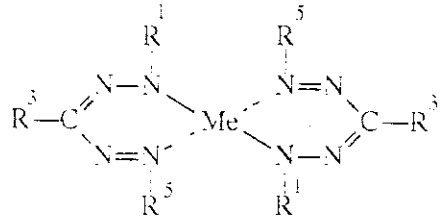
Giữa các cấu tạo này luôn có sự chuyển hóa lẫn nhau, mỗi dạng có màu khác nhau và cho cực đại hấp thụ λ_{max} trong phổ điện tử khác nhau.

Đặc điểm quan trọng là trong phân tử có tồn tại liên kết cầu hiđro và cầu hiđro này lại luôn luôn chuyển hóa giữa dạng I và dạng II.



Dạng I Dạng II

Đồng thời fomazan có thể tạo phức dễ dàng với các ion kim loại hóa trị hai, tạo ra phức có dạng:

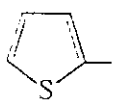
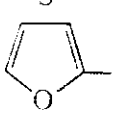
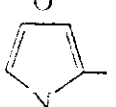
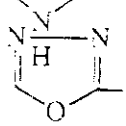


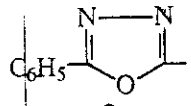
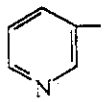
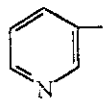
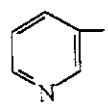
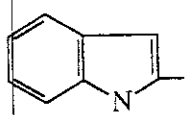
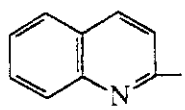
Để xác định cấu tạo của fomazan và phức của nó người ta thường dùng phương pháp phổ tử ngoại và khả kiến, đặc điểm là cực đại hấp thụ λ_{max} đặc trưng của chúng nằm trong vùng khả kiến (400-500 nm), có cường độ hấp thụ mạnh do đó có thể dựa vào nó để xây dựng phương pháp trắc quang (xem bảng 1). Tuy nhiên phương pháp này chưa chứng minh được chắc chắn cấu tạo của các fomazan bởi vì nó tồn tại ở các dạng đồng phân khác nhau, có cực đại hấp thu khác nhau. Người ta cũng sử dụng các phương pháp phổ hồng ngoại để xác định cấu tạo của fomazan nhưng do dao động của các nhóm C=N và N=N hấp thụ ở vùng 1650-1500 cm^{-1} lẫn với dao động C=C của vòng thơm nên khó khẳng định dải hấp thụ của từng nhóm, dao động N-H thường vắng mặt do liên kết cầu hiđro nội phân tử gây ra, người ta chỉ có thể dựa vào sự có mặt các nhóm thế -OH, $-NH_2$, $-NO_2$, -COOH... ở vòng thơm để giải thích, vì thế phương pháp này ít hiệu quả. Phương pháp phổ cộng hưởng từ nhân ^1H và ^{13}C để xác định cấu tạo của fomazan gặp nhiều khó khăn, vì tần số cộng hưởng của nhóm NH nằm ở vùng 13-15 ppm lại luôn vắng mặt do ảnh hưởng của dung môi, còn tần số cộng hưởng của vòng thơm thường phức tạp rất khó phân tích.

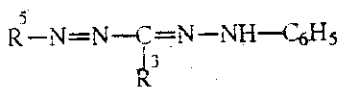
Thời gian qua chúng tôi đã sử dụng phương pháp phổ khối lượng để nghiên cứu cấu tạo của fomazan và phức kim loại của chúng thấy phương pháp này có nhiều thuận lợi.

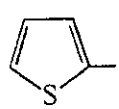
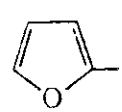
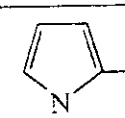
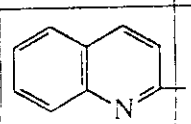
Trước hết phổ khối lượng của chúng luôn luôn cho pic ion phân tử, do đó có thể xác định ngay phân tử lượng của chất nghiên cứu một cách chắc chắn, đồng thời từ ion phân tử M^+ và $(M+1)^+$ có thể tính được số nguyên tử C trong phân tử (xem bảng 2). Đặc điểm là ion phân tử của các fomazan luôn luôn xuất hiện với cường độ trung bình hoặc yếu.

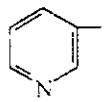
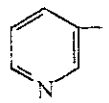
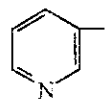
Bảng 1. ***Phổ điện tử của một số hợp chất fomazan.*** $R^5-N=N-C(R^3)=N-NH-C_6H_5$
(Dung môi etanol 96%)

STT	R^3	R^5	λ_{max}, nm (ε_{max}, lgε)
1		*p*-O_2N-C_6H_4	305 (14 000), 362 (11 200), 492 (8 140)
2		*p*-O_2N-C_6H_4	260 (14 000), 296 (17 000), 480 (8 420)
3		*p*-O_2N-C_6H_4	260 (5 400), 350 (5 800), 540 (9 290)
4		*p*-O_2N-C_6H_4	220 (4,32), 283 (4,10), 416 (4,01)

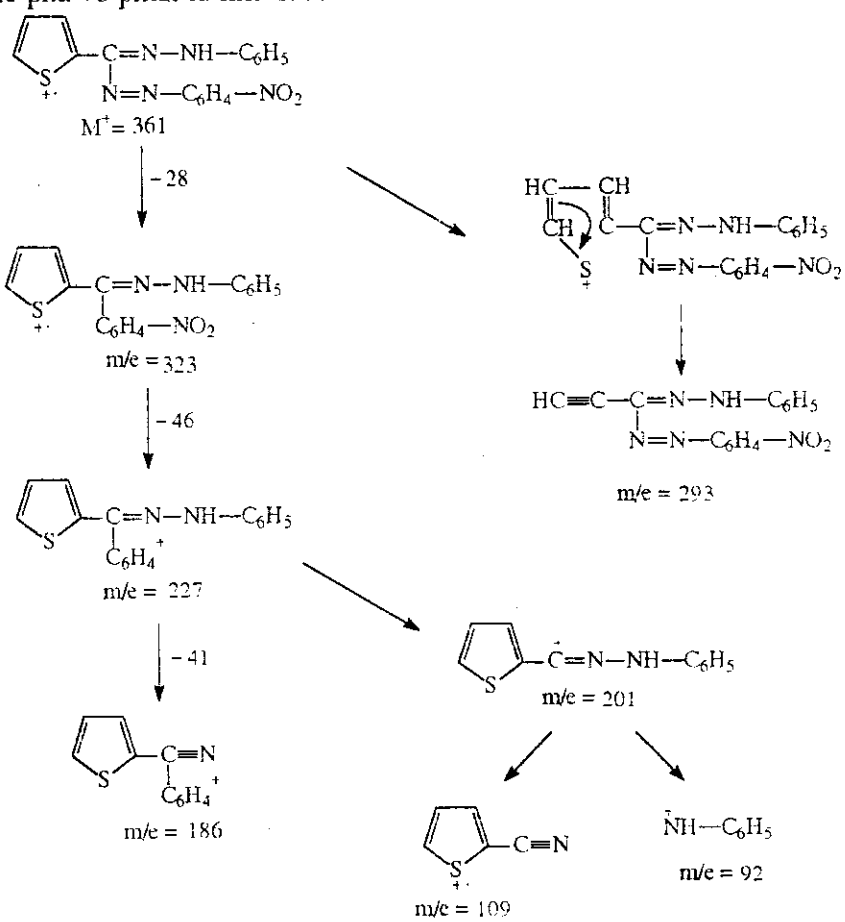
5		p-O_2N-C_6H_4	215 (4,32) , 270 (4,14) , 485 (4,10)
6		o-O_2N-C_6H_4	297 (15 740) , 477 (10 320)
7		m-O_2N-C_6H_4	285 (10 560) , 487 (18 000)
8		p-O_2N-C_6H_4	283 (73 270) , 486 (50 330)
9		C_6H_5	213 (4,31) , 254 (4,04) , 455 (4,12)
10		p-O_2N-C_6H_4	224 , 325 , 419

Bảng 2. ***Phổ khối lượng của một số dẫn xuất fomazan*** 

STT	R^3	R^5	PTK (M)	m/ e (I)
1	C_6H_5	C_6H_5	300	300 (M^+,10), 272 (63), 195 (32), 180 (45), 104 (35), 92 (100), 77 (57), 65 (38), 51 (15).
2		p-O_2N-C_6H_4	351	351 (M^+), 323 (100), 293 (7), 277 (8), 231 (10), 200 (12), 186 (45), 167 (17), 140 (6), 128 (7), 110 (20), 91 (85), 77 (45), 65 (30).
3		p-O_2N-C_6H_4	335	335 (M^+), 306 (4), 293 (4), 237 (15), 197 (55), 185 (20), 178 (30), 123 (40), 91 (100), 73 (55), 57 (87).
4		p-O_2N-C_6H_4	334	334 (M^+,100), 306 (10), 198 (15), 184 (10), 138 (30), 93 (48), 92 (32), 91 (20), 77 (30), 65 (40), 51 (15).
5		p-O_2N-C_6H_4	396	396 (M^+), 368, 291, 245, 128, 122, 92.

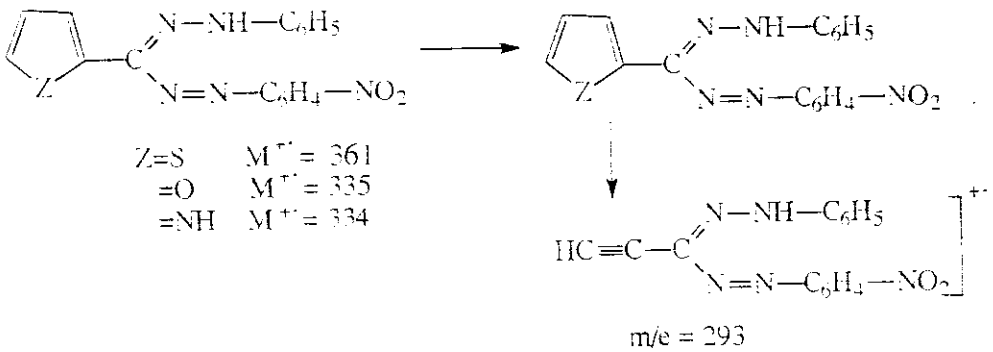
6		*o*-O_2N-C_6H_4	346	346 (M^+), 195 (500), 137 (600), 129 (1 000), 106 (3 000), 92 (1 400), 69 (3 000), 57 (5 000).
7		*m*-O_2N-C_6H_4	346	346 (M^+), 241 (250), 196 (200), 195 (500), 150 (300), 92 (2 200), 77 (800),57 (1 300).
8		*p*-O_2N-C_6H_4	346	346 (M^+), 241 (1400), 214 (1800), 195 (1800), 167(1600), 149 (200), 137 (1000), 104 (1300),92 (2400), 77 (1 600), 65 (1 200).

Về mặt cấu tạo, dựa vào các giá trị số khối m/e có thể giải thích được cơ chế phân mảnh của phân tử, qua đó xác nhận cấu tạo của phân tử chưa biết. Ví dụ phân tử 1-phenyl-3-(2-thienyl)-5-(4-nitrophenyl)-fomazan có phân tử khối M = 351 cho các số khối m/e = 351 (M^+) , 323, 293, 277, 201, 186, 110, 92, 91..., có thể giải thích cơ chế phá vỡ phân tử như sau:



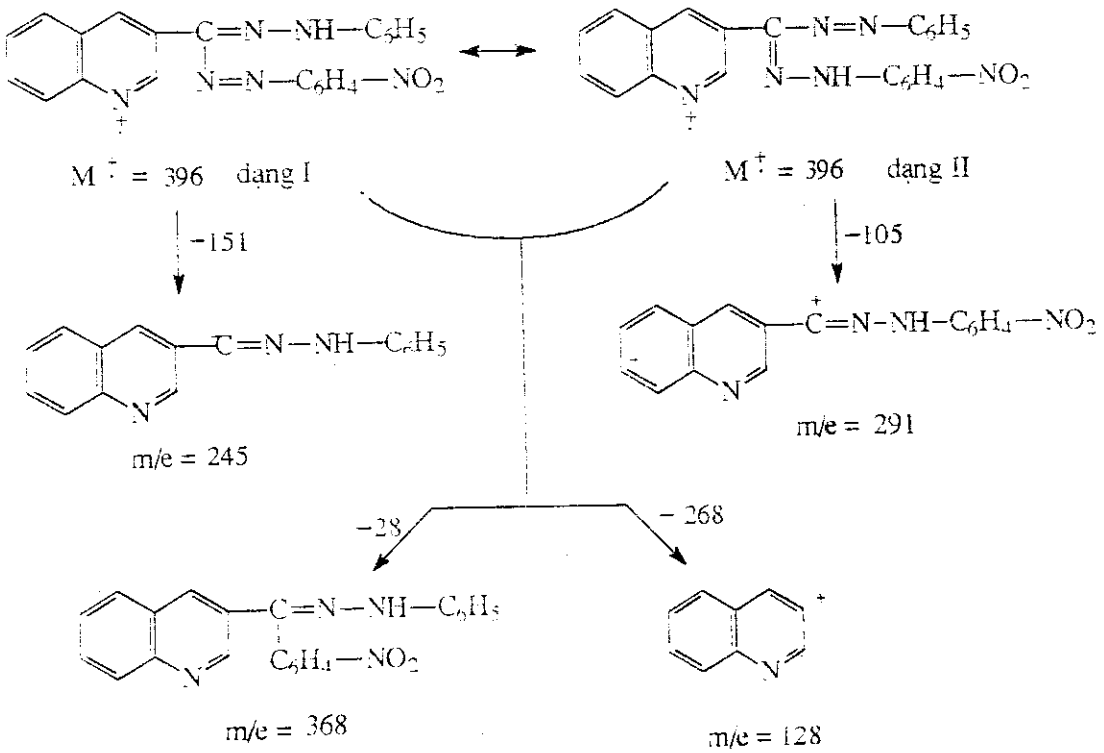
Sơ đồ 1

Nhìn sơ đồ trên thấy rõ quá trình ion hóa xảy ra ở phân tử fomazan theo hai hướng: Thứ nhất, phá vỡ mạch fomazan, cắt liên kết C-N giải phóng phân tử N_2, cắt liên kết N-N và liên kết C-C cho ion m/e = 186, 109 và 92. Hướng thứ hai là phá vỡ phân tử dị vòng cho ion m/e = 293. Sự phá vỡ phân tử dị vòng này xảy ra ở cả trường hợp của vòng furan và pirol của fomazan, đều cho ion m/e = 293.



Sơ đồ 2

Tuy nhiên đối với vòng sáu piriddin và quinolin có mặt ở phân tử fomazan thì hoàn toàn không bị phá vỡ mà được bảo vệ, như trường hợp ở 1-phenyl-3-(3'-quinolinyl)-5-(4-nitrophenyl)-fomazan thấy quá trình ion hóa phân tử cắt theo ba hướng chính, trước tiên do sự đồng phân hóa phân tử fomazan tồn tại ở cả dạng I và dạng II dẫn đến sự phân cắt liên kết C-N theo hai kiểu khác nhau:



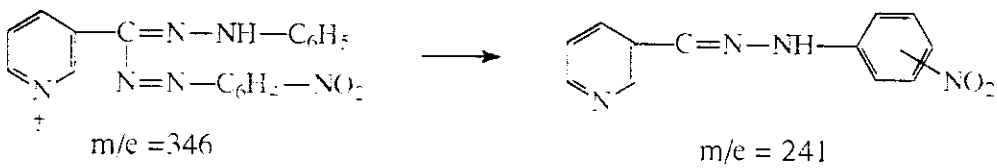
Sơ đồ 3

Mặc dù phân tử fomazan là phức tạp, việc phá vỡ phân tử có thể xảy ra theo nhiều hướng khác nhau nhưng chúng vẫn có một số qui luật chung có thể rút ra để

xác nhận cấu trúc phân tử fomazan như trình bày ở trên. Tuy nhiên đối với các phân tử khác nhau thì phổ khối lượng của chúng tuy ion hóa trong cùng điều kiện là va chạm electron nhưng vẫn có sự khác biệt về quá trình phá vỡ phân tử cũng như cường độ của các ion xuất hiện. Ví dụ trường hợp ba đồng phân ortho, meta và para nitrophenyl có trong ba phân tử fomazan.

(I) 1-phenyl-3-(3-piriđinyl)-5-(2-nitrophenyl) fomazan
(II) 1-phenyl-3-(3-piriđinyl)-5-(3-nitrophenyl) fomazan
(III) 1-phenyl-3-(3-piriđinyl)-5-(4-nitrophenyl) fomazan

Mặc dù phổ khối lượng của ba chất trên được ghi trong cùng điều kiện ion hóa va chạm electron như nhau nhưng các pic có số khối lượng không trùng nhau hoặc có cường độ khác nhau. Ví dụ phân tử (II) và (III) cho ion m/e = 92 có cường độ lớn nhất còn (I) lại cho ion m/e = 57 có cường độ lớn nhất, phân tử chứa gốc *m*-nitrophenyl (II) và *p*-nitrophenyl (III) cho ion m/e = 241 còn phân tử chứa *o*-nitrophenyl lại vắng.



m/e =346 m/e = 241

(I) *o*-nitrophenyl
(II) *m*-nitrophenyl
(III) *p*-nitrophenyl

(II) *m*-nitrophenyl
(III) *p*-nitrophenyl

Từ các kết quả trên chúng tôi thấy rằng có thể sử dụng phương pháp phổ khối lượng để xác định cấu tạo phân tử của các fomazan một cách thuận lợi và đáng tin cậy.

Thực nghiệm:

Các fomazan được tổng hợp theo [3-10], phổ khối lượng của chúng được ghi theo phương pháp va chạm electron trên máy MAT 8200 (phòng thí nghiệm phổ khối lượng, trường Đại học Tổng hợp Bremen, CHLB Đức) và trên máy 5989B MS (Hewlet Packard) (phòng cấu trúc, Viện Hóa học, Trung tâm Khoa học và Công nghệ Quốc gia). Phổ tử ngoại và khả kiến được đo trên phổ kế UV-VIS của hãng Shimazu (Nhật bản) trong dung môi etanol 96%.

Công trình này được hoàn thành nhờ kinh phí hỗ trợ của chương trình khoa học cơ bản KT-04.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A.W. Nineham. Chem. Rev. **55**, 355 (1955).
[2] Mynard C. Hamming, Norman G. Foster
Interpretation of mass spectra of organic compounds.
Academic press. Newyork. London. 1972.
[3] Nguyễn Đình Triệu, Nguyễn Minh Thảo, Trần Hữu Phận
Tổng hợp 3-furyl-1,3-điarylfomazan.
Tạp chí hóa học **22**, N^{o} 4, 31 (1988).
[4] Nguyễn Đình Triệu, Hà Thị Điệp, Lại Kim Dung
Tổng hợp và tạo phức của 3-α-thienyl- và 3-α-pirolyl-1,5-điarylfomazan.

Tạp chí hóa học **26**, N^{O} 4, 31 (1988).
[5] Nguyễn Đình Triệu, Hà Thị Điệp, Lại Kim Dung
Phổ khối của các hợp chất fomazan.
Tạp chí khoa học, trường ĐHTH Hà nội, N^{O} 4, 33 (1989).
[6] Nguyễn Đình Triệu, Nguyễn Văn Tòng, Ngô Đại Quang
Tổng hợp và tạo phức của 1,5-diaryl-3-(2-R-1,3,4 -oxadiazolyl-5)-fomazan
Tạp chí hóa học **51**, N^{O} 2, 56 (1993).
[7] Nguyễn Đình Triệu, Đặng Như Tại, Hà Thị Điệp, Nguyễn Thị Hà
Tautome và phổ điện tử của 3-furyl- , 3-thienyl- và 3-pirolyl-1,5-diarylfomazan.
Tạp chí hóa học **33**, N^{O} 3, 8 (1995).
[8] Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Đình Triệu, Đặng Như Tại
Phức dung dịch Paladi với hợp chất fomazan chứa dị vòng pirol và 1-Metylpirol.
Tạp chí hóa học **33**, N^{O} 3, 60 (1995).
[9] Nguyễn Đình Thành, Nguyễn Đình Triệu, Đặng Như Tại
Nghiên cứu cấu hình và cấu tạo điện tử của 3-furyl- , 3-thienyl- và 3-pirolyl-1,5-diarylfomazan.
Tạp chí hóa học **34**, N^{O} 2, 83 (1996).
[10] Đoàn Duy Tiên, Nguyễn Đình Triệu
Tổng hợp và xác định cấu trúc một số fomazan chứa dị vòng quinolin.
Báo cáo ở Hội nghị khoa học cán bộ trẻ, Đại học Quốc Gia Hà nội năm 1999.
[11] Nguyễn Đình Triệu, Đoàn Duy Tiên, Đinh Thị Liễu
Tổng hợp và xác định cấu trúc một số fomazan chứa nhân dị vòng piridin.
Bài gửi tạp chí hóa học năm 2000.

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC TINH THỂ BÁN DẪN NHIỆT ĐIỆN NUÔI BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TINH NHANH - Ủ TÁI KẾT TINH TRONG TRƯỜNG GRADIENT NHIỆT ĐỘ

STRUCTURE OF THERMOELECTRIC SEMICONDUCTING CRYSTALS ON THE BASES OF Bi_2Te_3 GROWTH BY CAST - RECRYSTALLISE - ANNEAL - TECHNIQUE

Lê Công Quý
Viện Khoa học Vật liệu

Abstract

Structure of thermoelectric semiconducting crystals on the bases of Bi_2Te_3 growth by CAST - RECRYSTALLISE - ANNEAL - TECHNIQUE was presented. Metallomicrographic, scanning-electromicrographic pictures and microsond analisis shows the recrystallization of crystals was performed by Zone melting mechanism.

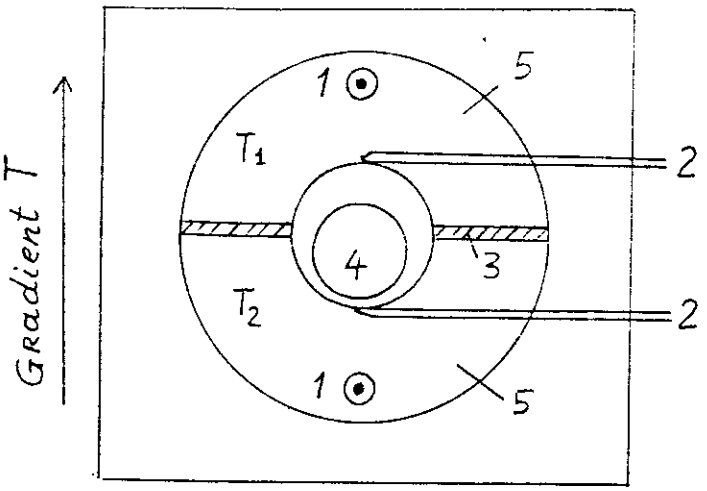
I. GIỚI THIỆU

Thông thường các tinh thể bán dẫn nhiệt điện $A_2^V B_3^{VI}$ được nuôi bằng phương pháp kết tinh định hướng (Bridgman) hay luyện vùng [1,2]. Bài này trình bày những kết quả nghiên cứu cấu trúc bằng hiển vi quang học và hiển vi điện tử đối với các chất bán dẫn nhiệt điện lần đầu tiên thu được bằng phương pháp kết tinh nhanh - ủ tái kết tinh trong trường gradient nhiệt độ (CAST - RECRYSTALLISE - ANNEAL - TECHNIQUE) [3]. Cho đến nay, phương pháp CRA mới được áp dụng để nuôi các hợp chất bán dẫn $A^{II}B^{VI}$ [4,5,6]. Do đó cần tiến hành những nghiên cứu cấu trúc (hiển vi kim tương, hiển vi điện tử quét, phân tích nồng độ tạp) để xác định cơ chế quá trình kết tinh và hoàn thiện công nghệ chế tạo

II. THỰC NGHIỆM

Các mẫu phân tích được chế tạo và chuẩn bị theo qui trình công nghệ sau:

Các vật liệu ban đầu ($A75B = (Bi_2Te_3)_{0,25} \div (Sb_2Te_3)_{0,75}$ có pha thêm 1÷4% nguyên tử tellur) được tổng hợp trong ampul thạch anh kín (Φ = 9mm) có chân không 5.10^{-4}Torr. Mẫu được đưa vào lò đứng rung lắc liên tục ở nhiệt độ 800-850°C trong 10 giờ sau đó được tôi trong nước để kết tinh nhanh. Một số mẫu được lấy ra khỏi ampul thạch anh, cắt thành từng khúc nhỏ để đo đạc các thông số vật lý và được mài phẳng, cho ăn mòn đánh bóng điện hóa để nghiên cứu cấu trúc bề mặt bằng kính hiển vi kim tương và kính hiển vi điện tử quét có phân tích nồng độ (microsond). Các mẫu còn lại trong ampul thạch anh được tiếp tục ủ tái kết tinh trong lò đốt ngang (hình 1) có gradient nhiệt độ theo chiều thẳng đứng xuyên ngang mẫu từ đáy lên đỉnh (ΔT= 35÷45°K/cm). Mẫu được ủ ở nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ nóng chảy và lớn hơn nhiệt độ otetic. Thời gian ủ 20÷50 giờ. Sau khi ủ mẫu được lấy ra xử lý để nghiên cứu cấu trúc và đo các thông số nhiệt điện.



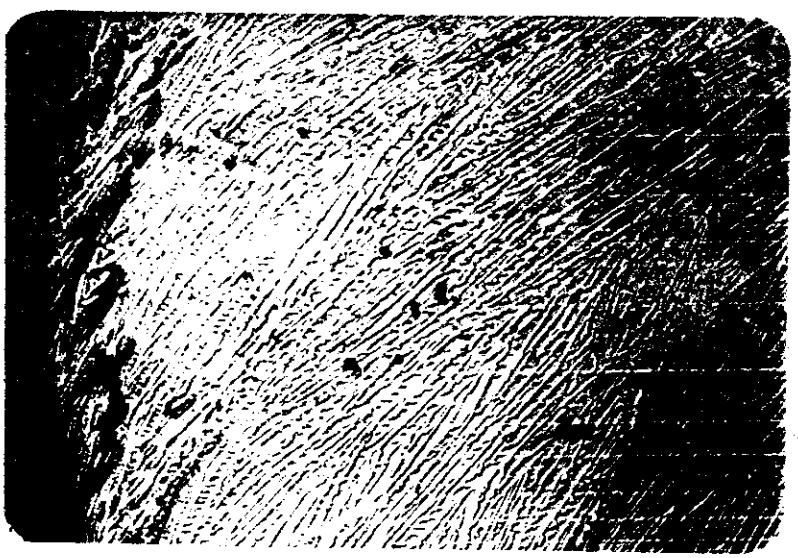
Hình 1: Thiết diện ngang lò ủ tái kết tinh:

1. Thanh đốt
2. Cặp nhiệt độ
3. Tấm cách nhiệt
4. Mẫu bán dẫn

Hai khối thép thân lò hình bán trụ

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quan sát ảnh kim tương (chụp theo thiết diện ngang của mẫu) (hình 2) ta thấy cấu trúc dendrit (nhánh cây) của vật liệu. Trong quá trình kết tinh nhanh thành ampul là mầm ký sinh [7] và các tinh thể lớn lên theo hình nhánh cây, trục chính theo phương truyền nhiệt từ bề mặt vào tâm mẫu.



Hình 2:

Ảnh kim tương mẫu BDNĐ tại vùng gần bề mặt mẫu trên thiết diện ngang (phóng đại x 125 lần)



Hình 3:
Ảnh hiển vi điện tử (x 500 lần; 25KV) tại vùng tâm mẫu (theo thiết diện ngang). Đường trắng mô tả biến đổi nồng độ Te trong mẫu sau khi kết tinh nhanh

Ở vùng tâm mẫu xuất hiện các điểm hội tụ của các nhánh cây (ảnh trên hình 3). Do kết tinh nhanh, trong mẫu tồn tại các pha chính (pha δ) và pha đồng tính (otetic). Sự phân bố tạp chất (ví dụ tellur) không đồng nhất trong mẫu (xem đường phân bố Te bằng đầu đo microsond trên hình 3). Do đó chất lượng bán dẫn nhiệt điện thu được bằng phương pháp kết tinh nhanh rất kém. Để nâng cao chất lượng đã tiến hành ủ tốt kết tinh trong trường gradient nhiệt độ mục đích tạo được các pha đồng tính đúng hợp thức.

Sau quá trình ủ trong trường gradient nhiệt độ $\Delta G = 40°K/cm$ với thời gian ủ từ 20 đến 50 giờ, quan sát các ảnh kim tương và ảnh hiển vi điện tử chỉ thấy xuất hiện một pha (δ) đồng nhất đối với mẫu ủ 50 giờ. Sự đồng nhất hóa này làm ổn định và nâng cao giá trị các thông số nhiệt điện như hệ số Zeebeck α và hệ số phẩm chất nhiệt điện Z [3].



Hình 4:
Ảnh hiển vi điện tử (x 500 lần; 25KV) tại vùng gần đỉnh mẫu (theo thiết diện ngang) mẫu ủ 40 giờ.

Quan sát ảnh hiển vi kim tương và hiển vi điện tử quét các mẫu có thành phần như nhau (A75B +4% nguyên tử Te), ủ với thời gian khác nhau (20, 30, 40, 50 giờ) cho thấy quá trình đồng nhất hóa mẫu xảy ra từ đáy lên đỉnh mẫu theo chiều gradient nhiệt độ. Ở đây, với mẫu có đường kính 7mm, gradient nhiệt độ ΔG = 40°K/cm, thời gian ủ 50 giờ là đủ để mẫu trở nên đồng nhất hoàn toàn. Với các mẫu ủ 30, 40 giờ ta có thể quan sát thấy ranh giới của vùng đã được đồng nhất hóa và vùng vẫn còn các tích tụ bất đồng nhất (cấu trúc nhánh cây). Ảnh trên hình 4 chụp vùng gần đỉnh mẫu cho mẫu ủ 40 giờ là hình ảnh đặc trưng. Ta thấy rõ ranh giới biên các hạt tinh thể. Hạt tinh thể phía dưới có cấu trúc là pha đồng nhất (pha δ), hạt phía trên vẫn còn cấu trúc nhánh cây (tuy các nhánh phụ đã mất đi do được đồng nhất hóa, chỉ còn các nhánh chính). Các tích tụ otetic (pha đồng tinh) còn tồn tại ở biên hạt. Ở đó sự phân bố các nguyên tố thành phần không theo đúng hợp thức (tích tụ nhiều Te và khuyết Sb).

Với chế độ ủ nhiệt đã nêu ở phần II, toàn bộ mẫu được nung nóng tại nhiệt độ cao hơn nhiệt độ otetic. Do đó những bất đồng nhất dạng tích tụ otetic sẽ nóng chảy. Dưới tác dụng của gradient nhiệt độ chúng sẽ chuyển động từ đáy lên đỉnh mẫu. Tốc độ chuyển động của vùng otetic (vùng nóng chảy) có thể đánh giá gần đúng theo cơ chế khuếch tán theo pha lỏng, và bỏ qua sự khác nhau về tỷ trọng các pha [8], ta có:

$$v = -\frac{D}{C}\frac{dC}{dT}\frac{dT}{dx} \qquad (1)$$

Ở đây:

v : tốc độ chuyển vùng

D : hệ số khuếch tán Te trong pha lỏng

$\frac{dC}{dT}$: cotang góc xác định bằng đường lievidus trên giản đồ pha

$\frac{dT}{dx}$ = ΔG - gradient nhiệt độ của lò ủ

Với các giá trị thực nghiệm thu được ta có thể dễ dàng xác định v và do đó xác định được D: D~1.10^{-5} cm^2/sec. Giá trị này phù hợp với giá trị hệ số khuếch tán Te trong pha lỏng. Điều này cho phép khẳng định giả thuyết về cơ chế tái kết tinh là cơ chế nóng chảy vùng trong gradient nhiệt độ.

Cũng cần nhận thấy rằng thời gian ủ 50 giờ, các tạp chất (như Te) có thể khuếch tán trong pha rắn được khoảng cách vài micromet, tức là có thể tạo nên sự đồng nhất vi mô về phân bố tạp chất trong mẫu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Golshman B.N., Kudinov V.A. *Thermoelectric semiconducting materials on bases of Bi_2Te_3*. M. Nauca. 1982.

[2] N.V. Vương, L.C. Quý. *Tạp chí Vật lý*, tập **XV** (1990), No.2.

[3] L.C. Quý, N.V. Vương. *Growth of thermoelectric semiconducting crystals by CRA - technique*. Communication in physics, will be published.

[4] Johanson R.E. *US Patent* **N3522399** (1971).

[5] Diffmar G. Crystal. Tech. **12** (1977), p. 631.

[6] Vere A.W., Straughan B.W., Wilhams D.J. *J. Crys. Growth*. **59** (1992), p.121.

[7] Kozlova O.G. *Crystal Growth*, Moscow, **MGU**, 1977.

[8] Pfan V.G. *Zone melting with temperature gradient*, Moscow, **MIR** 1980.

XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN HOÁ HỌC, CẤU TRÚC CỦA TUAMALIN LỤC YÊN BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT, NHIỄU XẠ TIA X VÀ PHỔ RAMAN CỦA CHÚNG

DETERMINATION OF PHASE COMPOSITION, STRUCTURE OF LUC YÊN TOURMALINE SAMPLES BY X-RAY DIFFRACTION, THERMAL METHODS AND ITS RAMAN SPECTRUM.

Phạm Gia Ngữ[a], Phan Vĩnh Phúc[b], Nguyễn Tiến Tài[a], Nguyễn Xuân Nghĩa[b]
a: Viện Hoá học ; b: Viện Khoa học Vật liệu (TTKHTN & CNQG)

Summary:

In present work: The Luc Yên Tourmaline samples are determined by X-ray diffraction and thermal methods. Two types of Luc Yên Tourmaline are determined:
- Dravite yellowish has chemical formula $NaMg_3Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$
- Liddicoatite black has chemical formula $Li_2CaAl_7Si_4B_3O_{27}(OH)_4$
The Raman spectrum of two these types of Luc Yên Tourmaline is also studied.

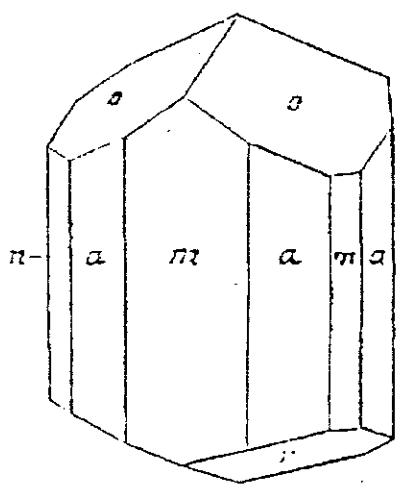
I. Mở đầu:

Tuamalin thuộc loại đá bán quí người ta đã biết từ lâu và đã dùng rộng rãi trên thế giới. Ở nước ta, Tuamalin đã tìm thấy ở Lục Yên (Yên Bái) và Lâm Đồng. Trong bài này chúng tôi giới thiệu và xác định một số dạng Tuamalin Lục Yên.

II. Tuamalin là phức chất borat silicat manhê và sắt. Công thức chung như sau:

$AC_9Si_6B_3X_{31}$. Ở đây A = Na(K)Ca
C = Li,Mg,Fe^{3+},Mn,Al,Fe^{2+},Cr(V,Ti)
X = O,OH,F [1] [2]

Tuamalin thuộc lớp đối xứng hệ 3 phương, nhóm không gian R3m (C^5_{3v}); Z=3.Tuamalin có cấu trúc ốc đảo (vòng), tinh thể lăng trụ hình kim (hình 1) [3]. Ở Lục Yên tồn tại nhiều loại Tuamalin có màu khác nhau: màu vàng nâu, màu xanh lá cây nhạt, màu xanh xám, màu xám, màu đen. Có nhiều mẫu hình thù tinh thể rất rõ, có mẫu thì dạng tinh thể không rõ. Đa số các mẫu bán trong suốt, mờ. Các mẫu trong suốt có, nhưng không nhiều.



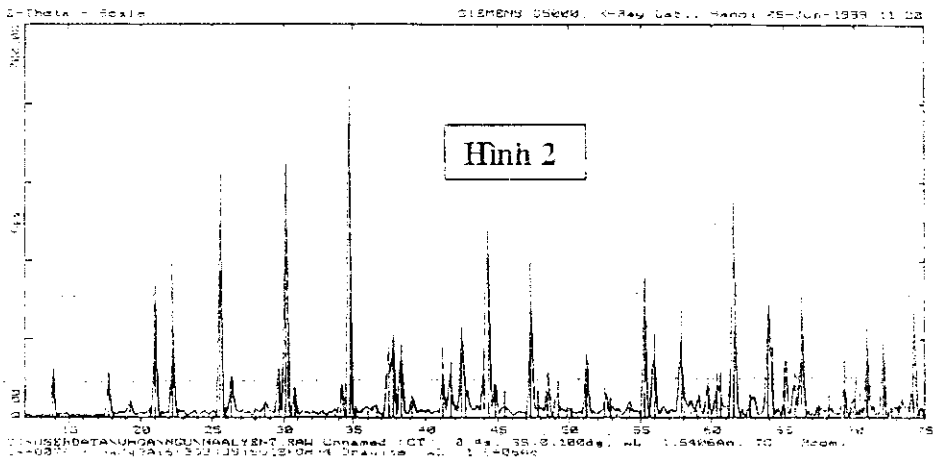
Hình 1

Phương pháp thực nghiệm:

Để xác định Tuamalin thuộc loại nào, công thức hoá học ra sao chúng tôi dùng phương pháp đo khối lượng riêng, chiết suất, nhiệt vi sai và phương pháp nhiễu xạ tia X. Tuamalin có khối lượng riêng: 3-3,3g/cm^3, có chiết suất n=1,61– 1,78. Phương pháp nhiễu xạ tia X là chính, các phương pháp khác là bước đầu và hỗ trợ. Phương pháp nhiễu xạ tia X ở đây xác định các vạch nhiễu xạ của các mặt tự nhiên trong tinh thể khác nhau rồi so sánh với chuẩn.
Các kết quả mà chúng tôi thu được như sau:

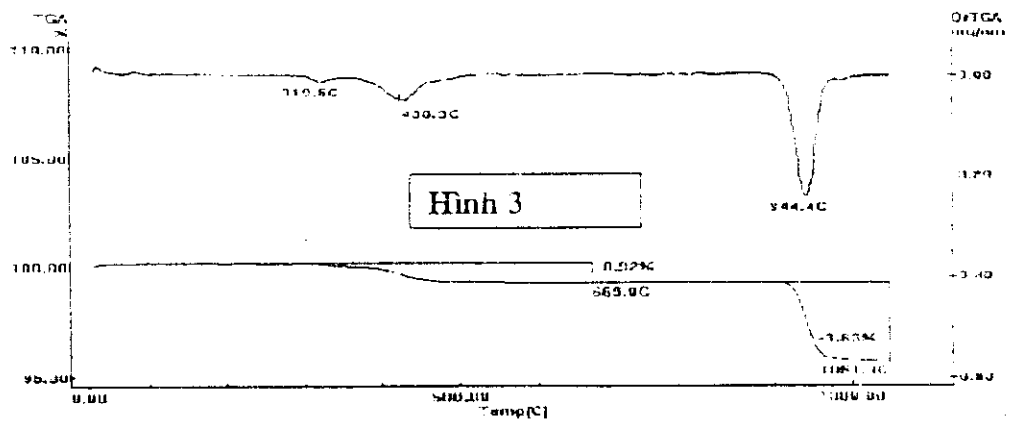
1.Dravit:

- Mẫu tinh thể có hình cạnh rõ nét màu nâu vàng.
- Khối lượng riêng (3,03 – 3,15)g/cm3.
- Chiết suất n = 1,610 – 1,632 (đo trên bộ minilab của hãng Akruss).
- Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu tương tự như trong [4].
- Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu được chỉ ra ở hình 2.



Kết luận: Đây là mẫu Dravit có công thức $NaMg_3Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$ (Sodium Magnetium Aluminum Borate Silicate Hydroxide).

2.Liddicoatit:



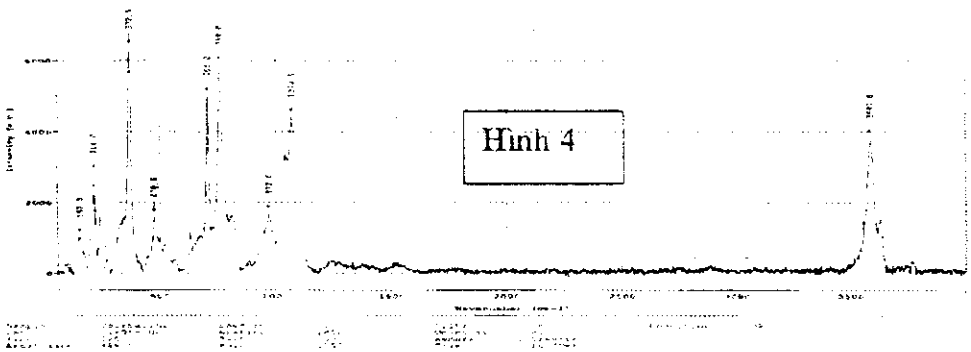
- Mẫu tinh thể không có hình cạnh rõ nét, màu nâu xám (màu đen)
- Khối lượng riêng (3,02 – 3,08)g/cm^3.
- Chiết suất 1,780 – 1,62.
- Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu được ghi ở hình 3 (tương tự như trong[4]).
- Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu được đo trên máy Cộng hoà liên bang Đức D-5000.

Kết luận:

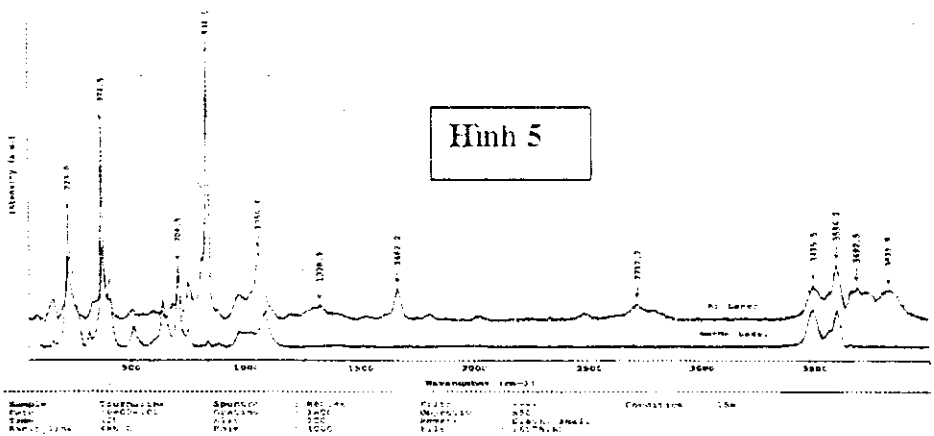
Đây là mẫu Liddicoatit có công thức $Li_2CaAl_7Si_6B_3O_{27}(OH)_4$ (Lithium Calcium Aluminum Borate Silicate Hydroxide).

Nghiên cứu phổ Raman của Tuamalin:

Chúng tôi dùng máy microraman loại LABRAM – 1B để đo phổ Raman của các loại Tuamalin Lục Yên.



Hình 4 là phổ Raman của mẫu Dravit Lục Yên (đã đo nhiễu xạ tia X ở hình 2).



Hình 5 là phổ Raman của mẫu Liddcoatit Lục Yên (đã đo nhiễu xạ tia X ở trên).

Các kết quả này có dạng phổ của Tuamalin như trong [5].

III. Kết luận:

Qua khảo sát phân tích nhiễu xạ tia X và phổ Raman của các mẫu Tuamalin ở Lục Yên chúng tôi đã xác định được ở Lục Yên tồn tại hai loại Tuamalin:

-Loại màu vàng nhạt (vàng nước chè) là loại Dravit có công thức:

$NaMg_3Al6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$.

-Loại màu đen (màu xám) là loại Liddicoatit có công thức:

$Li_2CaAl_7Si_6B_3O_{27}(OH)_4$

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

[1]. N.I. Cornilov, IU.P. Solodova
IUvelirnye camnhia M. 1987.

[2]. Gems: Their Sources, Descriptions and Indentification
Robert Webster.

[3]. Gemstones G.F.Herbert Smith
London Chapman an Hall.

[4]. V.P.Ivanova, B.K. Kaxatov, T.N. Craxavina, E.L. Rozinova p54.
Thermicheski analyz mineralov i gornyx porod Izd "Nedra"
Leningrad 1974.

[5]. La microsonde Raman en Gemmologie
N° hors série 1992 p46
Association Francaise de Gemmologie.

CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG CHÍNH KHI XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM RIÊNG BIỆT BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ PHÁT XẠ PLASMA ICP-AES

Vũ Hoàng Minh[1], Nguyễn Tiến Lượng[1],
Nguyễn Thị Bé[1], Nguyễn Ngọc Yến[1],
Phạm Luận[2], Lê Bá Thuận[3]
1. Trung tâm Phân tích Thí nghiệm Địa chất,
Cục Địa chất và Khoáng sản Việt nam
2. Khoa Hoá, Đại học Khoa học Tự nhiên Hà nội
3. Viện Công nghệ Xạ-Hiếm, Hà nội

Abstract: Nghiên cứu và khẳng định các yếu tố ảnh hưởng chính khi xác định các NTĐH riêng biệt bằng phương pháp pho phát xạ plasma trên máy quang phổ J-38 S, bao gồm: ảnh hưởng của các nguyên tố lượng lớn của nền như Fe, Al, Ca.... ảnh hưởng các nguyên tố nặng như U, Th, Zr và ảnh hưởng lẫn nhau của các NTĐH.

ĐẶT VẤN ĐỀ

Khi phân tích định lượng các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) riêng biệt trong các mẫu đất đá, quặng và khoáng vật giàu đất hiếm hay các mẫu vật liệu hạt nhân bằng phương pháp quang phổ phát xạ plasma (ICP-AES), việc khắc phục các yếu tố ảnh hưởng là vấn đề khá phức tạp nhưng hết sức quan trọng. Vấn đề này đã được chúng tôi nghiên cứu giải quyết trên máy quang phổ JY-38S (sử dụng chương trình phần mềm điều khiển dùng cho phân tích địa chất JY1-B.04) trong quá trình xây dựng qui trình phân tích các NTĐH riêng biệt cho một số đối tượng mẫu địa chất khác nhau và các mẫu vật liệu hạt nhân.

THỰC NGHIỆM

1. Điều kiện:

1.1. *Thuốc thử* (loại tinh khiết phân tích theo TCVN):

1. Axit pecloric $HClO_4$ 70%;
2. Axit flohidric HF 40%;
3. Axit nitric HNO_3 d=1.4, 2N và 5 N;
4. Axit clohidric HCl 37%, (1+2), (1+9), 1N và 2N;
5. Hidro peoxit H_2O_2 30%;
6. Liti cacbonat Li_2CO_3, dung dịch 250 mg/l Li trong HCl (1+9);
7. 15 oxit ĐH riêng biệt có độ tinh khiết đặc biệt(99.99-99.999%) của Hãng Rhône - Poulenc (C.H. Pháp), có chứng chỉ kèm theo;
8. Dung dịch tiêu chuẩn gốc đơn NTĐH có độ chuẩn 1000 ppm (theo nguyên tố). Các dung dịch này được điều chế bằng cách hoà tan trong axit những lượng cân chính xác thích hợp từng oxit đất hiếm riêng biệt đã được nung lại ở 800°C đến khối lượng không đổi;
9. Nước cất hoặc nước khử khoáng hoá bằng trao đổi ion.

I.2. *Thiết bị*:

Máy quang phổ phát xạ plasma ICP-AES JY-38S (Hãng Jobin-Yvon, C.H. Pháp chế tạo), điều khiển bằng chương trình máy tính với phần mềm cho phân tích địa chất JY1-B.04.

II. Kết quả và thảo luận:

Nghiên cứu trắc nghiệm các yếu tố ảnh hưởng được tiến hành đồng thời trên các dung dịch BLANC, dung dịch của các đơn NTĐH, dung dịch của các đơn nguyên tố lượng lớn ở nồng độ có thể có trong mẫu (Fe, Al, Ca, Mg, Ti, U, Th và Zr).

Cường độ phổ phát xạ của chính NTĐH cần phân tích và của các nguyên tố khác trong tất cả các dung dịch trên được lần lượt đo tại bước sóng tương ứng với vạch phân tích đã chọn của từng NTĐH. Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện lưu lượng khí làm lạnh G_1 = 0.25 l/phút và áp lực khí tạo sương P_1 = 3 at, khi đó ảnh hưởng của nền (*background*) lên phổ phát xạ của các NTĐH là nhỏ nhất.

Phép đo cường độ phổ phát xạ của các nguyên tố trên máy JY-38S được thực hiện theo chế độ tuần tự khi cho máy quét phổ theo bước sóng tăng dần.

II.1. *Nghiên cứu ảnh hưởng của các nguyên tố chính của nền (Fe, Al, Ca...)*:

Kết quả trắc nghiệm đo phổ phát xạ của các NTĐH khi có mặt những nồng độ tương ứng hàm lượng cỡ % các nguyên tố chính của nền mẫu (matrix) như Al, Fe, Ca, Mg và Ti cho thấy các nguyên tố này có ảnh hưởng đáng kể, nếu như chúng không được loại trừ ra khỏi dung dịch. Trong số đó, chúng tôi cũng nhận thấy ảnh hưởng của Al, Fe và Ca lên phổ phát xạ của một số ĐH nhóm nhẹ là lớn nhất như một số công trình nghiên cứu khác [1, 2, 3, 4, 6] đã kết luận.

II.2. *Ảnh hưởng lẫn nhau của các NTĐH*:

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng lẫn nhau của các NTĐH (bảng 1) cho thấy tại các bước sóng đã chọn cho từng nguyên tố, ảnh hưởng của các NTĐH khác của nền lên NTĐH phân tích hầu như không đáng kể, trừ trường hợp ảnh hưởng của Ce lên Pr là đáng lưu ý. Rõ ràng, chỉ có nhiễu của Ce lên Pr tại bước sóng 422.298 nm là đáng kể nhất, bởi vì Ce có xu hướng có hàm lượng cao hơn các NTĐH khác trong mẫu địa chất tự nhiên và cứ 100 ppm Ce có trong dung dịch phân tích có thể làm cho kết quả của Pr bị lệch đi 26.6 ppm. Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu mà D.W. Zachmann đã công bố [6]. Nguyên nhân của hiện tượng này có lẽ là do sự mở rộng vạch phổ khi có nồng độ lớn của Ce, gây ra sự chen lấn phổ của Pr tại vạch đã chọn. Do đó, để phân tích Pr chính xác thì cần hiệu chỉnh nhiễu của Ce lên nó. Việc này có thể thực hiện được nhờ chương trình phần mềm chuyên dụng của máy tính.

Bảng 1. Ảnh hưởng lẫn nhau của các NTĐH khi phân tích bằng quang phổ plasma ICP-AES trên máy JY-38S

N.tố p/t	Vạch p/t, nm	Độ lệch (ppb) của nguyên tố phân tích gây ra bởi 100 ppm NTĐH nền															DL* (ppb)
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Y	324.228		-	5	7	8	12	16	123	65	55	931	8	-	6	<	4.5
La	398.852	-		-	140	59	43	-	81	54	22	11	-	38	<	<	11.0
Ce	380.152	<	-		1314	2950	837	422	232	80	1460	220	<	<	142	<	75.0
Pr	390.844	60	-	26590		390	221	40	42	170	-	-	3140	<	<	<	37.0
Nd	394.151	<	-	<	-		760	2290	1000	190	190	-	-	<	<	<	157.0
Sm	359.260	<	<	<	138	3164		-	340	<	90	111	-	-	<	192	43.0
Eu	381.967	3	-	5	33	350	20		28	-	6	-	46	-	<	3	2.7
Gd	335.047	-	33	22	44	274	77	22		397	23	7640	-	-	-	-	21.0
Tb	350.917	32	-	32	266	-	1890	-	130		953	1230	-	<	24	73	23.0
Dy	353.170	<	-	184	25	149	19	102	79	21		59	-	<	14	30	10.0
Ho	339.898	-	-	279	67	212	57	-	67	674	318		19	-	38	48	13.0
Er	369.265	<	-	21	151	<	26	59	36	178	42	50		<	85	35	18.0
Tm	313.126	-	-	34	78	14	41	15	<	81	55	44	420		13	28	5.2
Yb	328.937	<	-	<	<	<	<	<	<	<	44	<	31	42		<	18.0
Lu	261.542	-	-	-	-	-	-	4	6	7	9	7	30	20	30		1.0

Chú thích: * Detection limit: giới hạn phát hiện; kí hiệu "<" biểu thị dưới giới hạn phát hiện.

II.3. *Ảnh hưởng của U, Th và Zr:*

Theo một tài liệu được công bố ở nước ngoài [5], khi xác định các NTĐH trong các vật liệu hạt nhân, các nguyên tố nặng thường đi kèm như U, Th và Zr có thể gây ảnh hưởng.

Kết quả nghiên cứu của chúng tôi về ảnh hưởng của U và Zr đến phổ phát xạ của các NTĐH được trình bày trong bảng 2 cho thấy: U khi có mặt với nồng độ từ 100 µg/ml (tương đương 2,5% trong mẫu rắn) trở lên có ảnh hưởng đáng kể đến phổ phát xạ của các nguyên tố Y, La, Ce, Pr, Nd, Dy, Er, Tm và Yb, còn ảnh hưởng của Zr thì hầu như không đáng kể khi nó có mặt trong dung dịch với nồng độ đến 50 µg/ml.

Bảng 2. Cường độ tín hiệu phổ phát xạ của các NTĐH trong dung dịch 5 µg/ml khi có mặt các nguyên tố U, Th và Zr

N°	Nguyên tố ảnh hưởng	Nồng độ (µg/ml)	NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM							
			Y 324.228 nm	La 398.852 nm	Ce 380.152 nm	Pr 390.844 nm	Nd 394.151 nm	Sm 359.260 nm	Eu 381.967 nm	Gd 335.047 nm
1	Mẫu 0		297.8	25.42	35.81	8.726	2.135	25.26	105.9	12.73
2	U	10	301.9	25.94	36.23	8.886	2.150	25.49	104.0	12.85
3	U	100	301.6	26.35	37.39	10.21	2.474	25.91	105.0	13.03
4	U	200	302.8	26.45	38.30	11.67	2.783	26.84	106.0	13.35
5	Zr	10	302.2	25.80	36.26	8.922	2.120	24.75	102.3	12.82
6	Zr	50	303.8	25.82	36.86	8.977	2.126	24.95	103.2	13.02

N°	Nguyên tố ảnh hưởng	Nồng độ (µg/ml)	NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM						
			Tb 350.917 nm	Dy 353.170 nm	Ho 339.898 nm	Er 369.265 nm	Tm 313.126 nm	Yb 328.937 nm	Lu 261.542 nm
1	Mẫu 0		14.43	108.2	14.22	179.9	123.9	1175	138.1
2	U	10	14.55	110.3	14.06	179.4	124.5	1196	132.2
3	U	100	15.44	111.6	14.37	184.3	125.5	1189	138.6
4	U	200	16.19	113.0	14.45	188.2	127.7	1192	140.0
5	Zr	10	14.94	108.6	14.15	180.0	120.3	1157	135.8
6	Zr	50	14.34	103.2	14.15	179.9	120.7	1160	137.7

Ảnh hưởng của Th được trình bày trong bảng 3, cho thấy: Th khi có mặt trong dung dịch với nồng độ 100 µg/ml (tương đương 2.5% trong mẫu rắn) gây ra sai lệch nồng độ xác định được của các nguyên tố Gd, Tb, Dy, Ho và Er một cách rõ rệt.

Bảng 3. Ảnh hưởng của thori khi xác định các NTĐH

N°	Nguyên tố ảnh hưởng	Nồng độ (µg/ml)	SAI LỆCH NỒNG ĐỘ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM (ppm)							
			Gd 335.047 nm	Tb 350.917 nm	Dy 353.170 nm	Ho 339.898 nm	Er 369.265 nm	Tm 313.126 nm	Yb 328.937 nm	Lu 261.542 nm
1	Th	100	15.8	72.4	13.4	9.9	10.8	3.0	1.1	1.5

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cơ bản đã cho phép khẳng định:

1. Các nguyên tố chính của nền mẫu (matrix) nhất là Al, Fe, Ca v.v...với những hàm lượng cỡ % có ảnh hưởng đáng kể đến phổ phát xạ plasma của các NTĐH;

2. Ảnh hưởng lẫn nhau của các NTĐH hầu như không đáng kể;

3. Các nguyên tố U và Th khi có mặt trong dung dịch phân tích với những nồng độ tương đương 2.5% trong mẫu rắn trở lên cũng gây ảnh hưởng đáng kể đến việc xác định các NTĐH.

Để khắc phục ảnh hưởng của các nguyên tố nói trên cần phải có biện pháp loại trừ lượng lớn của chúng trước khi tiến hành phân tích NTĐH. Về vấn đề này, chúng tôi sẽ trình bày trong một bài báo tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **Chiran J. Kantipuly, Alan D. Westland**. Rewiew of methods for the determination of lanthanides in geological samples. Talanta, vol 35, no 1, pp. 1-13,1988.

2. **Francoise Catagrel and Christian Pin**. Major, Minor and Rare-Earth Element Determination in 25 Rock Standards by ICP-Atomic Emission Spectrometry. Geostandards Newsletter, vol 18, no 1, p.123-138. Avril 1994.

3. **Kiyoshi Iwasaki, Hiroki Haraguchi**. Determination of rare earth elements in geological samples by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry after oxalate coprecipitation and cation-exchange column separation. Analytica Chimica Acta, 208, p. 163-172, 1988.

4. **Ronald T. Watkins and Anton P. le Roex**. Rare Earth Element concentrations in USGS and CCRMP Igneous rock Standards determined by High Performance Ion-Chromatography. Geostandards Newsletter, vol 18, no 1, p.105-111, Avril 1993.

5. **Murty and Ramon M. Barnes**. Determination of trace rare earth elements in uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Journal of analytical atomic spectrometry, April, 1986, Vol. 1.

6. **Zachmann D.W**. Matrix effects in the separation of rare- earth elements, scandium, and yttrium and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Anal. Chem., 60, 420-427, 1988.

7. **Vũ Hoàng Minh**. Tách và xác định riêng biệt các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp quang phổ plasma ICP-AES. Báo cáo tổng kết Đề án nghiên cứu khoa học, Hà nội -1997. Lưu trữ Địa chất số Th-147/3089.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

(tiếp trang 18)

1. U. Forstner, G. Muller. Schwermetalle in Flussen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. Springer Verlag, Berlin. Heidelberg. New York, 1974.
2. Trịnh Xuân Giản, Lê Lan Anh, Bùi Đức Hưng. Phương pháp von-ampe hiện đại định lượng vết các nguyên tố độc hại trong nước biển. Những thành tựu khoa học kỹ thuật đưa vào sản xuất. Viện Khoa học Việt Nam, số 1, 1990.
3. L. Brugmann. Spurenmetalle in marinen Proben: Dissertation, Rostock, 1979.
4. H. W. Numberg. Electrochim. Acta 22 (1977), 935.
5. T. M. Florence. Anal. Chim. Acta 141 (1982), 73.
6. T. M. Florence, G. E. Batley. Talanta 24 (1977), 151.
7. P. J. M. Buckley, C. M. G. Van Den Berg. Mar. Chem. 19 (1986), 281.
8. T. M. Florence, G. E. Batley. Anal. Chem. 9 (1980), 219.
9. A. Nelson, R. F. C. Mantoura. J. Electroanal. Chem. 164 (1984), 238, 253, 265.
10. L. Brugamnn, Trinh Xuan Gian, H. Berge. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 16 (1988), 5457.
11. T. D. Walte, F. M. M. Morei. Anal. Chem. 55 (1983), 1268.
12. Trinh Xuan Gian. Research on Potentiometric Stripping Analysis for Determination of Trace Element in Flowing Through Cell. 93 Asianalysis II, E 23.
13. T. M. Florence. Water Res., 11 (1977), 681.
14. T. M. Florence. Talenta 29 (1982), 345.
15. H. W. Nürnberg. Angew. Chem. 72 (1960), 433.
16. G. C. Barger, A. W. Gardner. Fresenius Anal. Chem. 173 (1960), 79.
17. W. R. Matson. Equilibrium and Kinetic of Trace Metal Complexes in natural Media. Thesis, Mass. Inst. Technol. Cambridge, 1968.
18. J. P. Riley, G. Skirrow. Chemical Oceanograph Bd. 4, 2- Ausgabe. Academic Press. London, 1975.
19. M. M. Miller, G. G. Berg. Chemical fallout: Springfield: Chareles Publ. 1972.
20. A. Zirino, S. P. Kounaves. Anal. Chim. Acta 113 (1980), 79.
21. S. D. Brown; B. R. Kowalski. Anal. Chem. 51 (1979), 2133.
22. L. Brügmann, U. Hennings. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 10 (1982), 41.

HOẠT ĐỘNG TIÊU CHUẨN HOÁ TRONG LĨNH VỰC MÔI TRƯỜNG Ở VIỆT NAM

DS. *Nguyễn Thị Hoan*
Trung tâm Tiêu chuẩn Chất lượng

1. THỰC TRẠNG XÂY DỰNG TIÊU CHUẨN MÔI TRƯỜNG TẠI VIỆT NAM

Trung tâm tiêu chuẩn chất lượng là đơn vị trực thuộc Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường, thực hiện chức năng nghiên cứu lý luận nghiệp vụ, pháp chế cơ bản và phát triển công tác tiêu chuẩn hoá. Một trong những nhiệm vụ cụ thể là : tổ chức xây dựng tiêu chuẩn Việt Nam, thúc đẩy hoạt động tiêu chuẩn hoá ở cấp ngành, địa phương và cơ sở.

Trong phạm vi bản báo cáo này, xin không đề cập đến tình hình xây dựng tiêu chuẩn trong lĩnh vực môi trường ở cấp quốc tế, khu vực, ngành, cơ sở / công ty mà chỉ đề cập đến việc xây dựng tiêu chuẩn quốc gia Việt Nam (TCVN) trong lĩnh vực môi trường.

Hiện nay Bộ Khoa học, Công nghệ và môi trường đã ban hành khoảng 200 tiêu chuẩn Việt Nam trong lĩnh vực môi trường có thể nhận xét chung như sau

1.1 **Về đối tượng tiêu chuẩn:** tới tháng 6/2000, khoảng 200 tiêu chuẩn Việt Nam về Môi trường đã được ban hành đã có tác dụng tích cực trong lĩnh vực bảo vệ môi trường ở nước ta và đã tập trung vào các đối tượng quan trọng nhất về môi trường như chất lượng không khí, chất lượng nước, chất lượng đất cũng như hệ thống quản lý môi trường và một số đối tượng khác như ồn, bức xạ ion hoá... Tuy nhiên, do nhiều lý do khác nhau, chưa đề cập được đến các đối tượng khác như: bảo tồn thiên nhiên và cảnh quan thiên nhiên, khu du lịch và nhiều đối tượng khác nữa.

1.2 **Về số lượng TCVN :** không những chưa đủ về đối tượng, hệ thống các TCVN hiện hành chưa đủ về số lượng để phục vụ cho kiểm soát môi trường ngay cả trong lĩnh vực đang được quan tâm.

1.3.**Về tính đồng bộ giữa các loại tiêu chuẩn** (giữa mức/yêu cầu với các phương pháp thử): Mặc dù đã có nhiều cố gắng, nhưng tình trạng không đồng bộ giữa các loại tiêu chuẩn vẫn còn tồn tại. Các tiêu chuẩn về chất lượng môi trường, tiêu chuẩn phát thải ô nhiễm chưa có đủ các phương pháp thử / đánh giá.

1.4 **Về trình độ TCVN:** theo kết quả điều tra, phần lớn cho rằng trung bình (71%), trong khi đó 23% cho là cao, 14% cho là thấp. Đây là con số để tham khảo, song có thể nhận xét rằng: trong số khoảng 200 TCVN hiện hành về môi trường có đến 97 TCVN chấp nhận hoàn toàn tiêu chuẩn quốc tế ISO, 2 TCVN chấp nhận CODEX STAN, CAC và 5 TCVN chấp nhận ST SEV, tức là hoàn toàn

giống các tiêu chuẩn quốc tế có tương ứng. Điều đó chứng tỏ trình độ của rất nhiều TCVN là tiên tiến, theo kịp với trình độ quốc tế.

1.5 Về mức độ cụ thể của các TCVN để áp dụng: theo kết quả điều tra, phần lớn cho rằng chưa đủ cụ thể để áp dụng (51%), trong khi có 31% cho là đã đủ cụ thể áp dụng. Ở đây có thể thấy rằng: trong một số trường hợp có thể áp dụng được, song trong những trường hợp khác chưa đủ cụ thể để áp dụng.

1.6 Về thời điểm ban hành: rất nhiều tiêu chuẩn đã ban hành cách đây 10 năm, thậm chí có một số TCVN đã ban hành cách đây gần 20 năm. Ví dụ: TCVN về nước thải, đất và một tiêu chuẩn khác.

1.7 Về hài hoà tiêu chuẩn quốc tế: trong số hơn 200 TCVN về môi trường có 97 TCVN chấp nhận tiêu chuẩn quốc tế ISO, 2 TCVN chấp nhận CODEX STAN, CAC 5 TCVN chấp nhận ST SEV. Đây là một tỉ lệ hài hoà với tiêu chuẩn quốc tế tương đối cao so với các lĩnh vực khác. Trình độ của tiêu chuẩn hài hoà này về cơ bản đã tiếp cận với trình độ của quốc tế, khu vực, đặc biệt là các TCVN về phương pháp thử chủ yếu được xây dựng trên cơ sở chấp nhận tiêu chuẩn quốc tế ISO.

1.8 Về phương pháp xây dựng TCVN về môi trường: cũng như các lĩnh vực khác, các TCVN về môi trường ban hành từ năm 1995 trở lại đây được triển khai xây dựng thông qua các Ban kỹ thuật tiêu chuẩn, cụ thể là 5 Ban sau: Ban kỹ thuật Chất lượng không khí, TCVN/TC 146, Chất lượng nước TCVN/TC 147, Chất lượng đất TCVN/TC 207, Phương tiện giao thông đường bộ TCVN/TC 22, Năng lượng hạt nhân TCVN/TC 85.

2. KIẾN NGHỊ ĐỐI VỚI HỆ THỐNG TCVN VỀ MÔI TRƯỜNG:

2.1. Soát xét (thay thế hoặc sửa đổi) các TCVN hiện hành không phù hợp

Việc soát xét cần được tiến hành theo các hướng sau đây:

+ Ưu tiên soát xét các TCVN về tiêu chuẩn thải, chất lượng môi trường, các TCVN ban hành đã quá lâu, các TCVN có nhiều nơi đề nghị soát xét.
+ Ưu tiên thực hiện đồng bộ dứt điểm cho từng đối tượng, sao cho mọi mức và yêu cầu qui định phải có phương pháp thử.
+ Khi soát xét ưu tiên chuyển hướng chấp nhận tiêu chuẩn quốc tế, khu vực, nếu điều kiện Việt Nam không bắt buộc phải khác.

2.2. Bổ xung vào hệ thống TCVN về môi trường các tiêu chuẩn sau đây

a) Cần bổ xung các tiêu chuẩn phân loại đất và nước theo mục đích, yêu cầu sử dụng .

b) Đối với nhóm tiêu chuẩn về thải

- cần bổ xung các tiêu chuẩn thải để áp dụng cho các ngành công nghiệp đặc thù: như nhiệt điện, dệt nhuộm, xi măng, phân bón, hoá chất, luyện kim, chế biến thực phẩm ;
- cần xây dựng các tiêu chuẩn về tổng lượng thải cho một số khu vực quá ô nhiễm, trên cơ sở đó qui định các tổng lượng thải cho các nguồn phát thải trong khu vực đó;

- cần bổ xung các tiêu chuẩn thải về mùi để kiểm soát ô nhiễm không khí đối với chất ô nhiễm này;
- cần bổ xung các tiêu chuẩn về chất thải rắn của các ngành công nghiệp và dịch vụ để quản lý ô nhiễm các chất thải rắn bằng các phương thức thích hợp, hiệu quả như tái sử dụng, thiêu đốt hoặc chôn lấp.

c) Đối với các tiêu chuẩn về phương pháp thử

Cần bổ xung các tiêu chuẩn về phương pháp thử các chất ô nhiễm của khí thải công nghiệp, các phương pháp đo ồn của xe cộ, phương pháp thử một số chất ô nhiễm trong nước thải công nghiệp, một số dư lượng hoá chất bảo vệ thực vật trong đất.

d) Đối với các nhóm tiêu chuẩn khác

- cần xây dựng các TCVN về các phương pháp đánh bắt, khai thác nguồn lợi sinh vật, thuỷ hải sản, lâm nghiệp, sử dụng đất, các ngành khai thác khoáng sản chủ yếu ở nước ta: khai thác than, các loại quặng, dầu khí. . . . với mục đích bảo vệ cân bằng sinh thái, chống suy thoái môi trường.
- cần bổ xung các tiêu chuẩn cho sản phẩm, quá trình mà khuyến khích việc sử dụng các nguồn nguyên, nhiên liệu sạch không hoặc hạn chế gây ô nhiễm môi trường do sử dụng các sản phẩm này như các tiêu chuẩn về xăng không pha chì, các thiết bị làm lạnh hoặc điều hoà khí hậu không sử dụng các chất khí có thể tác hại cho tầng ôzôn. . .

PHỤ LỤC

DANH MỤC TIÊU CHUẨN VIỆT NAM VỀ MÔI TRƯỜNG (TỪ 1995-2000)

STT	Ký hiệu TCVN	Tên tiêu chuẩn
1.	5971 : 1995 ISO 6767 : 1990	Không khí xung quanh - Xác định nồng độ khối lượng của lư huỳnh dioxit - Phương pháp tetracloromercurat (TCM) /pararosanil
2.	5972 : 1995 ISO 8186 : 1989	Không khí xung quanh - Xác định nồng độ khối lượng của cacbo monoxit (CO) - Phương pháp sắc ký khí
3.	5973 : 1995 ISO 9359 : 1989	Chất lượng không khí. Phương pháp lấy mẫu phân tầng để đánh g chất lượng không khí xung quanh.
4.	5974 : 1995 ISO 9835 : 1993	Không khí xung quanh - Xác định chỉ số khói đen
5.	5975 : 1995 ISO 7934 : 1989	Sự phát thải của nguồn tĩnh. Xác định nồng độ khối lượng lưu huỳ dioxit - phương pháp hydro peroxit / bari perclorat / thorin
6.	5976 : 1995 ISO 7935 : 1992	Khí thải nguồn tĩnh. Xác định nồng độ khối lượng lưu huỳnh diox (SO_2)- Đặc tính của các phương pháp đo tự động
7.	5977 : 1995 ISO 9096 : 1992	Sự phát thải nguồn tĩnh - Xác định nồng độ và lưu lượng bụi tro các ống dẫn khí - Phương pháp khối lượng thủ công

STT	Ký hiệu TCVN	Tên tiêu chuẩn
8.	5978 : 1995 ISO 4221 : 1980	Chất lượng không khí - Xác định nồng độ khối lượng lưu huỳnh dioxit trong không khí xung quanh - Phương pháp trắc quang dùng thorin
9.	5948 : 1995 (Song ngữ Việt - Anh)	Âm học - Tiếng ồn phương tiện giao thông vận tải đường bộ - Mức ồn tối đa cho phép
10.	5949 : 1995 (Song ngữ Việt - Anh)	Âm học - Tiếng ồn khu vực công cộng và dân cư - Mức ồn tối đa cho phép
11.	5964 : 1995 ISO 1996-1:1992	Âm học - Mô tả và đo tiếng ồn môi trường - Các đại lượng và phương pháp đo chính
12.	5965 : 1995 ISO 1996-3:1987	Âm học - Mô tả và đo tiếng ồn môi trường - Áp dụng các giới hạn tiếng ồn
13.	5991 : 1995 ISO 5666-3:1984	Chất lượng nước - Xác định thuỷ ngân tổng số bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa - Phương pháp sau khi vô cơ hoá với brom
14.	5992 : 1995 ISO 5667-2:1991	Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu
15.	5993 : 1995 ISO 5667-3:1985	Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu
16.	5994 : 1987 ISO 5667-4:1987	Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn lấy mẫu ở ao hồ tự nhiên và nhân tạo
17.	5995 : 1995 ISO 5667-5:1991	Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn lấy mẫu nước uống và nước dùng để chế biến thực phẩm và đồ uống
18.	5996 : 1995 ISO 5667-6:1990	Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn lấy mẫu ở sông và suối
19.	5997 : 1995 ISO 5667-8:1993	Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn lấy mẫu nước mưa
20.	5998 : 1995 ISO 5667-9:1992	Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn lấy mẫu nước biển
21.	5999 : 1995 ISO 5667-10:1992	Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn lấy mẫu nước thải
22.	6000 : 1995 ISO 5667-11:1992	Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn lấy mẫu nước ngầm
23.	6001 : 1995 ISO 5815 : 1989	Chất lượng nước - Xác định nhu cầu oxi sinh hoá sau 5 ngày (BOD_5) - Phương pháp cấy và pha loãng
24.	6002 : 1995 ISO 6333 : 1986	Chất lượng nước - Xác định mangan - Phương pháp tắc quang dùng fomaldoxim
25.	5297 : 1995 Soát xét lần 1	Chất lượng đất - Lấy mẫu - Yêu cầu chung
26.	5299 : 1995 Soát xét lần 1	Chất lượng đất - Phương pháp xác định mức độ xói mòn đất do mưa
27.	5300 : 1995 Soát xét lần 1	Chất lượng đất - Phân loại đất dựa trên mức nhiễm bẩn hoá chất
28.	5301 : 1995 Soát xét lần 1	Chất lượng đất - Hồ sơ đất
29.	5302 : 1995 Soát xét lần 1	Chất lượng đất - Yêu cầu chung đối với việc tái tạo đất
30.	5941 : 1995 (Song ngữ Việt-Anh)	Chất lượng đất - Giới hạn tối đa cho phép của dư lượng hoá chất bảo vệ thực vật trong đất

STT	Ký hiệu TCVN	Tên tiêu chuẩn
31.	5960 : 1995 ISO 10381-6:1993	Chất lượng đất - Lấy mẫu - Hướng dẫn về thu thập, vận chuyển và lưu giữ mẫu đất để đánh giá các quá trình hoạt động của vi sinh vật hiếu khí tại phòng thí nghiệm
32.	5961 : 1995 ISO 11268-1:1993	Chất lượng đất - Ảnh hưởng của các chất ô nhiễm lên giun đất (eisenia fetida) - Xác định độ độc cấp tính bằng cách sử dụng nền đất nhân tạo
33.	5962 : 1995 ISO 11269-1:1993	Chất lượng đất - Xác định ảnh hưởng của các tác nhân ô nhiễm đến thảm thực vật đất - Phương pháp đo sự ức chế phát triển rễ
34.	5963 : 1995 ISO 1465:1996	Chất lượng đất - Xác định chất khô và hàm lượng nước trên cơ sở khối lượng - Phương pháp khối lượng
35.	5979 : 1995 ISO 10390:1993	Chất lượng đất. Xác định pH
36.	5067 : 1995 Soát xét lần 1	Chất lượng không khí - Phương pháp khối lượng xác định hàm lượng bụi
37.	5293 : 1995 Soát xét lần 1	Chất lượng không khí - Phương pháp Indophenol xác định hàm lượng amoniac
38.	5498 : 1995 Soát xét lần 1	Chất lượng không khí - Phương pháp khối lượng xác định bụi lắng
39.	5937 : 1995 (Song ngữ Việt Anh)	Chất lượng không khí - Tiêu chuẩn chất lượng không khí xung quanh
40.	5938 : 1995 (Song ngữ Việt Anh)	Chất lượng không khí - Nồng độ tối đa cho phép của một số chất độc hại trong không khí xung quanh
41.	5939 : 1995 (Song ngữ Việt Anh)	Chất lượng không khí - Tiêu chuẩn khí thải công nghiệp đối với bụi và các chất vô cơ
42.	5940 : 1995 (Song ngữ Việt Anh)	Chất lượng không khí - Tiêu chuẩn khí thải công nghiệp đối với các chất hữu cơ
43.	5966 : 1995 ISO 4225 : 1990	Chất lượng không khí - Những vấn đề chung - Thuật ngữ
44.	5967 : 1995 ISO 4226 : 1993	Chất lượng không khí - Những vấn đề chung - Các đơn vị đo
45.	5968 : 1995	Chất lượng không khí - Xác định các hợp chất khí của lưu huỳnh trong không khí xung quanh - Thiết bị lấy mẫu
46.	5969 : 1995 ISO 4220 : 1983	Không khí xung quanh - Xác định chỉ số ô nhiễm không khí bởi các khí oxit - Phương pháp chuẩn độ phát hiện điểm cuối bằng chất chỉ thị màu hoặc đo điện thế
47.	5970 : 1995 ISO/TR 4227:1989	Lập kế hoạch giám sát chất lượng không khí xung quanh
48.	5944 : 1995 (Song ngữ Việt Anh)	Chất lượng nước - Tiêu chuẩn chất lượng nước ngầm
49.	5945 : 1995 (Song ngữ Việt Anh)	Nước thải công nghiệp - Tiêu chuẩn thải
50.	5980 : 1995 ISO 6107-1:1980	Chất lượng nước - Thuật ngữ - Phần 1
51.	5981 : 1995 ISO 6107-2:1989	Chất lượng nước - Thuật ngữ - Phần 2
52.	5982 : 1995 ISO 6107-3:1993	Chất lượng nước - Thuật ngữ - Phần 3

STT	Ký hiệu TCVN	Tên tiêu chuẩn
53.	5983 : 1995 ISO 6107-4:1993	Chất lượng nước - Thuật ngữ - Phần 4
54.	5984 : 1995 ISO 6107-5:1993	Chất lượng nước - Thuật ngữ - Phần 5
55.	5985 : 1995 ISO 6107-6:1986	Chất lượng nước - Thuật ngữ - Phần 6
56.	5986 : 1995 ISO 6107-7:1989	Chất lượng nước - Thuật ngữ - Phần 7
57.	5987 : 1995 ISO 5663 : 1984	Chất lượng nước - Xác định nitơ Kendan (Kjeldahl) - Phương pháp sau khi vô cơ hoá với selen
58.	5988 : 1995 ISO 5664 : 1984	Chất lượng nước - Xác định amoni - Phương pháp chưng cất và chuẩn độ
59.	5989 : 1995 ISO 5666-1:1983	Chất lượng nước - Xác định thuỷ ngân tổng số bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa - Phương pháp sau khi vô cơ hoá với pemanganat - pesunfat
60.	5990 : 1995 ISO 5666-2:1983	Chất lượng nước - Xác định thuỷ ngân tổng số bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa - Phương pháp sau khi xử lý với tia cực tím
61.	6132 : 1996	Chất lượng đất. Xác định dư lượng Lidan trong đất. Phương pháp sắc kí khí lỏng
62.	6133 : 1996	Chất lượng đất. Xác định dư lượng Metylparathion trong đất. Phương pháp sắc kí khí lỏng
63.	6134 : 1996	Chất lượng đất. Xác định dư lượng 2 - 4D trong đất. Phương pháp sắc kí khí lỏng hiệu suất cao
64.	6135 : 1996	Chất lượng đất. Xác định dư lượng Fenvanleat trong đất. Phương pháp sắc kí khí lỏng hiệu suất cao
65.	6136 : 1996	Chất lượng đất. Xác định dư lượng Diazinon trong đất. Phương pháp sắc kí khí lỏng
66.	6137 : 1996 ISO 6768:85	Không khí xung quanh. Xác định nồng độ khối lượng của các nitơdioxit. phương pháp GRISS - Saltzman cải biến
67.	6138 : 1996 ISO 7996 : 85	Không khí xung quanh. Xác định nồng độ khối lượng của các nitơdioxit. Phương pháp quang học
68.	6152 : 1996 ISO 9855:1993	Không khí xung quanh. Xác định dư lượng chì : 1996 bụi của SOL khí thụ được trên cái lọc. Phương pháp trắc phổ hấp thụ nguyên tử
69.	6157 : 1996 ISO 10313:1993	Không khí xung quanh. Xác định nồng độ khối lượng OZON. Phương pháp phát quang hoá học
70.	6177 : 1996 ISO 6332 : 88	Chất lượng nước. Xác định sắt bằng phương pháp dùng thuốc thử 1.10 phenantrolin
71.	6178 : 1996 ISO 6777 : 84	Chất lượng nước. Xác định nitorit. Phương pháp trắc phổ hấp thụ phân tử
72.	6179-1 : 1996 ISO 7150-1:84	Chất lượng nước. Xác định amoni. Phần 1: Phương pháp trắc phổ thao tác bằng tay
73.	6179-2 : 1996 ISO 7150-2 :84	Chất lượng nước. Xác định amoni. Phần 2: Phương pháp trắc phổ tự động
74.	6180 : 1996 ISO 7890-3:88	Chất lượng nước. Xác định nitorat. Phương pháp trắc phổ dùng axit sunfosalysilic
75.	6181 : 1996 ISO 6707-1:84	Chất lượng nước. Xác định xyanua tổng

STT	Ký hiệu TCVN	Tên tiêu chuẩn
76.	6182 : 1996 ISO 6595:82	Chất lượng nước. Xác định axen tổng. Phương pháp quang phổ dùng bạc dietylthiocacbanat
77.	6183 : 1996 ISO 9965: 93	Chất lượng nước. Xác định selen. Phương pháp trắc phổ hấp thụ nguyên tử (kỹ thuật hydrua)
78.	6184 : 1996 ISO 7027 : 90	Chất lượng nước. Xác định độ đục
79.	6185 : 1996 ISO 7887 : 85	Chất lượng nước. Kiểm tra và xác định mầu sắc
80.	6186 : 1996 ISO 8467 : 93	Chất lượng nước. Xác định chỉ số pemanganat
81.	6187-1 : 1996 ISO 9308-1: 90	Chất lượng nước. Phát hiện và đếm vi khuẩn coliform, vi khuẩn coliform chịu nhiệt và escherichiacoli giả định
82.	6187-2 : 1996 ISO 9308-2 : 90	Chất lượng nước. Phát hiện và đếm vi khuẩn coliforom, vi khuẩn coliform chịu nhiệt và escherichiacoli giả định. Phần 2: Yêu cầu chung
83.	6189-1 : 1996 ISO 7899-1 : 84	Chất lượng nước. Phát hiện và đếm liên cầu phân. Phần 1: Phương pháp tăng sinh trong môi trường cấy lỏng
84.	6189-2 : 1996 ISO 7899-2 : 84	Chất lượng nước. Phát hiện và đếm liên cầu phân. Phần 2: Phương pháp màng lọc
85.	6191-1 : 1996 ISO 6461 : 86	Chất lượng nước. Phát hiện và đếm số bào tử vi khuẩn kị khí từ sunfit clostridia
86.	6191-2 : 1996 ISO 6461-2: 86	Chất lượng nước. Phát hiện và đếm liên cầu phân. Phần 2: Phương pháp màng lọc
87.	6193 : 1996 ISO 8288 : 86	Chất lượng nước. Xác định côban, niken, đồng, kẽm, cadimi và chì. Phương pháp trắc phổ hấp thụ ngọn lửa
88	6194 : 1996 ISO 9297 : 89	Chất lượng nước. Xác định clorua - chuẩn độ bạc nitorat và chỉ thị crromat (Phương pháp Mo)
89.	6195 : 1996 ISO 10359-1: 92	Chất lượng nước. Xác định florua. Phương pháp dò điện hoá đối với nước sinh hoạt và nước bị ô nhiễm nhẹ.
90.	6196-1 : 1996 ISO 9964-1 : 93	Chất lượng nước. Xác định natri và kali. Phần 1 : Xác định kali bằng phương pháp trắc phổ hấp thụ nguyên tử
91.	6196-2 : 1996 ISO 9964-2: 93	Chất lượng nước. Xác định natri và kali. Phần 2: Xác định kali bằng phương pháp trắc phổ hấp thụ nguyên tử
92.	5947.1 : 1996	Chất lượng không khí. Tiêu chuẩn phát thải đối với phương tiện vận tai đương bộ. Phần 1: Phương tiện đang lưu hành
93.	6053 : 1995 ISO 9696 : 92	Chất lượng nước - Đo tổng độ phóng xạ anpha trong nước không mặn - Phương pháp nguồn dày
94.	6192 : 1996 ISO 10396 : 86	Sự phát thải của nguồn tĩnh-Lấy mẫu để xác định tự động nồng độ khí
95.	6197 : 1996 ISO 5961: 84	Chất lượng nước - Xác định Cadimi bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử.
96.	6198 : 1996 ISO 6058 : 84	Chất lượng nước - Xác định hàm lượng Canxi - Phương pháp chuẩn độ EDTA
97	6199/1 : 1995 ISO 8165-1: 92	Chất lượng nước - Phương pháp xác định các fenola đơn hoá trị lựa chon - Phần 1: Phương pháp sắc ký khí sau khi làm đậu bằng chiết
98.	6200 : 1996 ISO 9280 : 90	Chất lượng nước - Xác định sunfat - Phương pháp trọng lương sử dụng barioclorua

STT	Ký hiệu TCVN	Tên tiêu chuẩn
99.	6201 : 1995 ISO 7980 : 86	Chất lượng nước - Xác định canxi và magiê - Phương pháp qu phổ hấp thụ nguyên tử
100.	6202 : 1996 ISO 6878-1 : 86	Chất lượng nước - Xác định phốt pho - Phương pháp trắc phổ d amoni molipdat
101.	6216 : 1996 ISO 6439 : 90	Chất lượng nước - Xác định chỉ số phenol - Phương pháp trắc dùng 4 aminoantypirin sau trưng cất
102.	6219 : 1995 ISO 9697 : 92	Chất lượng nước - Đo tổng phóng xạ beta trong nước không mặn
103.	6222 : 1996 ISO 9174 : 90	Chất lượng nước - Xác định crôm tổng - Phương pháp trắc phổ thụ nguyên tử
104.	6224 : 1996 ISO 6059 : 84	Chất lượng nước - Xác định tổng can xi và magiê - Phương pháp chuẩn độ EDTA.
105.	6399 : 1998 ISO 6399-2 : 87	Âm học - Mô tả và đo tiếng ồn môi trường - Cách lấy các dữ thích hợp để sử dụng vùng đất
106.	14001 : 1998 ISO 14001: 96	Hệ thống quản lý môi trường - Quy định và hướng dẫn sử dụng
107.	14004 : 1997 ISO 14001 : 96	Hệ thống quản lý môi trường - Hướng dẫn chung về nguyên tắ 1996 hệ thống và kỹ thuật hỗ trợ
108.	14010 : 1997 ISO 1401 : 96	Hướng dẫn đánh giá môi trường - Nguyên tắc chung
109.	14011 : 1997 ISO 14011 : 96	Hướng dẫn đánh giá môi trường - Thủ tục đánh giá - Đánh giá thống quản lý môi trường
110.	14012 : 1997 ISO 14012 : 96	Hướng dẫn đánh giá môi trường - Chuẩn cứ trình độ chuyên môn với chuyên gia đánh giá môi trường
111.	5949 : 1998	Âm học - Tiếng ồn khu vực công cộng và dân cư - Mức ồn tối cho phép (Soát xét lần 1). Thay thế TCVN 5949 : 1995
112.	6435 : 1998	Âm học - Đo tiếng ồn do phương tiện giao thông đường bộ phát khi đỗ - Phương pháp điều tra.
113.	6436 : 1998	Âm học - Tiếng ồn do phương tiện giao thông đường bộ phát ra đỗ - Mức ồn tối đa cho phép
114.	6438 : 1998	Chất lượng không khí - Khí thải phương tiện giao thông đường b Giới hạn tối đa cho phép
115.	3985 : 1999	Mức ồn cho phép tại các vị trí làm việc.
116.	5948 : 1999	Âm học - Tiếng ồn do phương tiện giao thông đường bộ phát ra tăng tốc độ - Mức độ tối đa cho phép.
117.	6488 : 1999 ISO 6107-8: 93	Chất lượng nước - Thuật ngữ - Phần 8
118.	6490 : 1999 ISO 10359-2: 94	Chất lượng nước - Xác định tổng florua liên kết với các chất vô sau khi phân huỷ và chưng cất
119.	6491 : 1999 ISO 6060: 89	Chất lượng nước - Xác định nhu cầu ôxy hoá học
120.	6492 : 1999 ISO 10523: 94	Chất lượng nước - Xác định pH
121.	6493 : 1999 ISO 9562 : 89	Chất lượng nước- Xác định halogen hữu cơ hữu cơ dễ bị hấp t AOX

STT	Ký hiệu TCVN	Tên tiêu chuẩn
122.	6494 : 1999 ISO 10304-1: 92	Chất lượng nước - Xác định các ion florua, clorua, nitrit, orthophotphat : 1996 bromua : 1996 nitrat và sunfat hoà tan bằng sắc ký lỏng ion - Phương pháp dành cho nước bẩn ít
123.	6495/1 : 1999 ISO 11074-1: 96	Chất lượng đất - Từ vựng. Phần 1- Thuật ngữ và định nghĩa liên quan đến ô nhiễm và bảo vệ đất
124.	6496 : 1999 ISO 11047: 95	Chất lượng đất -Xác định cadimi, crôm, coban, chì, mangan, niken và kẽm trong dịch chiết đất bằng cường thuỷ-Các phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa và không ngọn lửa
125.	6497 : 1999 ISO 11269-2: 89	Chất lượng đất - Xác định ảnh hưởng của các chất ô nhiễm lên hệ thực vật đất -Ảnh hưởng của hoá chất lên sự nảy mầm và sự phát triển của thực vật bậc cao
126.	6498 : 1999ISO 11261 : 95	Chất lượng đất - Xác định nitơ tổng -Phương pháp Kendan (Kjeldahl) cải biên
127.	6499 : 1999 ISO 11263 : 94	Chất lượng đất -Xác định phốtpho -Phương pháp quang phổ xác định phốt pho hoà tan trong dung dịch natri hidro cacbonat
128.	6500 : 1999 ISO 6879 : 95	Chất lượng không khí - Những đặc tính và khái niệm liên quan đến các phương pháp đo chất lượng không khí
129.	6501 : 1999 ISO 10849 : 96	Sự phát thải của nguồn tĩnh - Xác định nồng độ khối lượng của các oxit nitơ -Đặc tính của các hệ thống đo tự động
130.	6502 : 1999 ISO 10312 : 95	Không khí xung quanh -Xác định sợi amiăng -Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền dẫn trực tiếp
131.	6504 : 1999 ISO 8672: 93	Chất lượng không khí -Xác định nồng độ số sợi vô cơ trong không khí bằng kính hiển vi quang học phản pha- Phương pháp lọc màng
132.	6503/1 : 1999 ISO 11042-1: 96	Tuốc bin khí - Sự phát tán khí thải -Phần 1: Đo và đánh giá
133.	6503/2 : 1999 ISO 11042-2: 96	Tuốc bin khí - Sự phát tán khí thải - Phần 2 : Quan trắc giám sát phát thải tự động
134.	6552 : 1999 ISO 362 : 98	Âm học - Đo tiếng ồn do phương tiện giao thông đường bộ phát ra khi tăng tốc độ -Phương pháp kỹ thuật
135.		Tập I : Chất lượng nước
136.		Tập II : Chất lượng đất, không khí, giấy loại, âm học
137.	3985: 1999	Mức ồn tối đa cho phép tại các vị trí làm việc. Thay thế TCVN 3985 : 85
138.	5948 : 1999 ISO 6107-5: 93	Âm học - Tiếng ồn do phương tiện giao thông đường bộ phát ra khi tăng tốc độ - Mức ồn tối đa cho phép. Thay thế TCVN 5948 : 1995
139.	6488 : 1999 ISO 6107-8 :	Chất lượng nước - Thuật ngữ - Phần 8.
140.	6489 : 1999 ISO 9439: 90	Chất lượng nước - Đánh giá khả năng phân huỷ sinh học hiếu khí ''hoàn toàn'' của các chất hữu cơ trong môi trường nước - Phương pháp dựa trên sự phân tích cácbon- dioxit được giải phóng.
141.	6490 : 1999 ISO 10359-2: 94	Chất lượng nước-Xác định tổng florua liên kết với các chất vô cơ sau khi phân huỷ và chưng cất.
142.	6491 : 1999 ISO 6060 : 89	Chất lượng nước - Xác định nhu cầu ôxy hoá học.
143.	6492 : 1999 ISO 10523 : 94	Chất lượng nước - Xác định pH.
144.	6493 : 1999 ISO 9562 : 89	Chất lượng nước - Xác định halogen hữu cơ dễ bị hấp thụ AOX.

STT	Ký hiệu TCVN	Tên tiêu chuẩn
145.	6494 : 1999 ISO 10304-1: 92	Chất lượng nước - Xác định các ion florua, clorua, nitrit, orthophotphat, bromua, nitrat và sunfat hoà tan bằng sắc ký lỏng ion - Phương pháp dành cho nước bẩn ít.
146.	6501 : 1999	Sự phát thải nguồn tĩnh - Xác định nồng độ khối lượng của các oxit nitơ - Đặc tính của các hệ thống đo tự động
147.	6196-3 : 2000 ISO 9964-3: 93	Chất lượng nước - Xác định natri và kali. Phần 3: Xác định natri và kali bằng đo phổ phát xạ ngọn lửa
148.	6620 : 2000 ISO 6778 : 84	Chất lượng nước - Xác định amoni - Phương pháp điện thế
149.	6621 : 2000 ISO 7827 : 94	Chất lượng nước - Đánh giá sự phân huỷ sinh học hiếu khí "cuối cùng" của các hợp chất hữu cơ trong môi trường nước - Phương pháp phân tích cacbon hữu cơ hoà tan (DOC)
150.	6622-1 : 2000 ISO 7875-1 : 84	Chất lượng nước - Xác định chất hoạt động bề mặt Phần 1: Xác định chất hoạt động bề mặt anion bằng phương pháp đo phổ dùng metylen xanh
151.	6622-2 : 2000 ISO 7875-2: 84	Chất lượng nước - Xác định chất hoạt động bề mặt - Phần 2: Xác định chất hoạt động bề mặt không ion sử dụng thuốc thử Dragendorfe
152.	6623 : 2000 ISO 10566 : 94	Chất lượng nước - Xác định nhôm - Phương pháp đo phổ dùng Pyrocatechol tím
153.	6624-1 : 2000 ISO11905-1 : 97	Chất lượng nước - Xác định nitơ. Phần 1: Phương pháp phân huỷ mẫu bằng perdisunfat
154.	6624-2 : 2000 ISO11905-2 : 97	Chất lượng nước - Xác định nitơ. Phần 2: Xác định nitơ liên kết bằng huỳnh quang sau khi đốt mẫu và oxy hoá thành nitơ dioxyt
155.	6625 : 2000 ISO11923 : 97	Chất lượng nước - Xác định chất rắn lơ lửng bằng cách lọc qua cái lọc sợi thuỷ tinh
156.	6626 : 2000 ISO 11969 : 96	Chất lượng nước. Xác định asen - Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử (kỹ thuật hydrua)
157.	6634 : 2000 ISO 8245 : 99	Chất lượng nước. Hướng dẫn xác định cacbon hữu cơ tổng số (TOC) và cacbon hữu cơ hoà tan (DOC)
158.	6635 : 2000 ISO 9390 : 90	Chất lượng nước. Xác định borat - Phương pháp đo phổ dùng azometin-H
159.	6636-1 : 2000 ISO 9963-1 : 94	Chất lượng nước. Xác định độ kiềm. Phần 1: Xác định độ kiềm tổng số và độ kiềm composit
160.	6636-2 : 2000 ISO 9963-2 : 94	Chất lượng nước. Xác định độ kiềm. Phần 2: Xác định độ kiềm cacbon
161.	6637 : 2000 ISO 10530 : 92	Chất lượng nước. Xác định sunfua hoà tan - phương pháp đo quang dùng metylen xanh
162.	6638 : 2000 ISO 10048 : 91	Chất lượng nước. Xác định nitơ - Vô cơ hoá xúc tác sau khi thử bằng hợp kim Devarda

Địa chỉ liên hệ : **Phòng phát hành - Trung tâm Tiêu chuẩn Chất lượng**
Số 8 , Đường Hoàng Quốc Việt - Nghĩa đô - Quận Cầu Giấy - Hà nội
ĐT : (84-4) 7.654269 Fax : (84-4) 8. 361771
Hình thức thanh toán: **Séc, Tiền mặt.**
Tài khoản : **Trung tâm Tiêu chuẩn - Chất lượng**
TK : **431101 - 000050 Ngân hàng Nông nghiệp Từ liêm - Hà nội**

XÁC MINH CẤU TRÚC CỦA AGLYCON G6 (TMND4) BẰNG KHỐI LƯỢNG (MS) VÀ PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN (NMR)

STRUCTURE DETERMITATION OF THE AGLYCON G6 (TMND4) BY NMR AND MASS SPECTRUM

***Phạm Văn Thanh*[1], *Phạm Kim Mãn*[1], *Chu Đình Kính*[2], *Nguyễn Xuân Dũng*[3]**

[1] *Viện Dược liệu - Bộ y Tế*

[2] *Viện Hoá học - Trung tâm KHTN & CNQG*

[3] *Trung tâm GD - PT sắc ký Việt Nam*

ABTRACT

The major aglycon G6 (TMND4) was obtained from the hydrolysed product of the total glycosides from the green fruit of Momordica charantia L. by colum chromatography. Its structre was elucidated by MS and NMR spectrum as cucurbit- 5- ene- 3, 22, 23, 24, 25 pentol.

Key words: Momordica charantia L, cucurbit- 5- ene- 3, 22, 23, 24, 25 pentol antidiabet.

ĐẶT VẤN ĐỀ

Mướp đắng (Momordica charantia L) được trồng phổ biến ở nước ta và nhiều nước trên thế giới. Nó không chỉ là nguồn thực phẩm có giá trị dinh dưỡng cao mà còn là một dược liệu quý. Trong nhiều thập niên vừa qua nhiều nhà khoa học trên thế giới đã phát hiện và chứng minh trong quả mướp đắng có nhiều loại hợp chất với nhiều tác dụng sinh học nổi bật là tác dụng hạ đường huyết. Trong y học cổ truyền cũng như trong dân gian, mướp đắng cũng đã được dùng để điều trị bệnh đái tháo đường.

Để góp phần khai thác có hiệu quả các giá trị của cây này ở Việt Nam đồng thời làm rõ thành phần hoạt chất có tác dụng làm hạ đường huyết, trên cơ sở đó tạo ra dạng thuốc ổn định có hiệu lực điều trị cao, thuận lợi trong sử dụng, việc nghiên cứu về hoá học, xác minh cấu trúc của hoạt chất là điều rất cần thiết.

G6 (TMND4) được chiết tách từ sản phẩm thủy phân các glycosid của quả mướp đắng, hỗn hợp này qua thí nghiệm chúng tôi xác định là thành phần có tác dụng với bệnh đái tháo đường. Việc xác minh cấu trúc của aglycon G6 (TMND4) trong thành phần chủ yếu tách từ nhóm hoạt chất của mướp đắng không những giúp việc nghiên cứu, xác định thành phần có tác dụng chữa bệnh đái tháo đường của dược liệu mà còn giúp cho việc xây dựng tiêu chuẩn của dược liệu và thuốc được thuận lợi.

KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

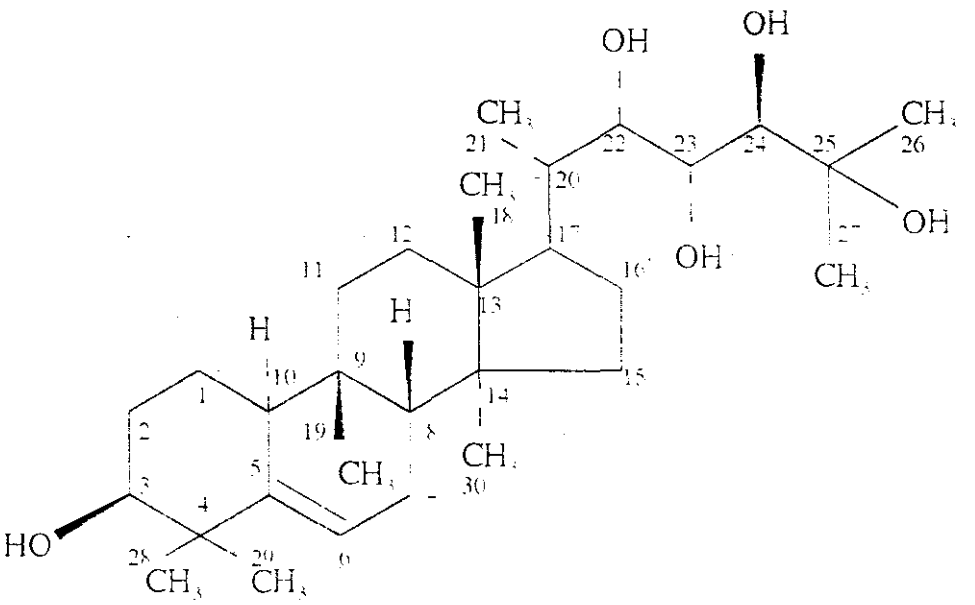
Qua khảo sát kết quả đo điểm chảy và phổ khối lượng của G6 (TMND4) đã gợi ý cho chúng tôi nghĩ đến việc so sánh G6 (TMND4) với một aglycon đã được công bố trên tài liệu là Cucurbit- 5- ene- 3, 22, 23, 24, 25 pentol.

Việc tạo mẫu nghiên cứu G6 (TMND4) tương đối khó khăn vì bên cạnh nó có rất nhiều chất khác có Rf trên sắc ký lớp mỏng khác nhau không nhiều. Mặt khác ngay cả khi đã có được một mẫu cucurbit- 5- ene- 3, 22, 23, 24, 25 pentol sạch để khảo sát cấu trúc thì do đặc điểm cấu trúc của nó, việc ghi và giải phổ của cucurbit- 5- ene- 3, 22, 23, 24, 25 pentol cũng rất phức tạp. Những phương pháp ghi phổ khối thông thường như va chạm hoá học, FAB... đều tỏ ra không hiệu quả, do không ghi được pic phân tử và phổ không ổn định. Với phổ cộng hưởng từ hạt nhân ngoài khó

khăn về sự quá nhạy của phổ với dung môi và nhiệt độ, điều hầu như bất khả kháng là không xác định được rạch ròi các tín hiệu của các nhóm CH_2.

Trong bài báo này dựa vào khối lượng (MS) và các loại phổ cộng hưởng từ hạt nhân 1D (^{1}H- NMR, ^{13}C-NMR, DEPT) và 2D (COSY, HMQC, HMBC) chúng tôi đưa ra những kết quả bước đầu của việc xác minh cấu trúc của aglycon G6 (TMND4).

Các công trình nghiên cứu trước đây đã đưa ra cấu trúc của cucurbit- 5- ene- 3, 22, 23, 24, 25 pentol là:



Như vậy cucurbit- 5- ene- 3, 22, 23, 24, 25 pentol có công thức công là $C_{30}H_{52}O_5$ với số khối chính xác là 492,738 mu; mp: 193°- 195°C. Để có thể ghi nhận được pic phân tử bằng phổ khối, mẫu nghiên cứu G6 (TMND4) đã được ghi trên phổ khối MALDI- TOF bằng phương pháp ion hoá giải hấp lase (Lase desorption ionisation). Chỉ số khối của pic phân tử trên phổ do thiết bị ghi nhận là 493,26 mu, so với số khối của cucurbit- 5- ene- 3, 22, 23, 24, 25 pentol là 492,738. Điều này dễ hiểu vì sai số số khối được phép đối với các thiết bị phổ thông thường là ± 0,5 mu. Như vậy kết quả phổ khối cho phép chấp nhận số khối của mẫu đo là 492,7 mu, trùng với số khối phân tử của cucurbit- 5- ene- 3, 22, 23, 24, 25 pentol.

Phổ khối của phương pháp ion hoá giải hấp lase bao gồm rất ít mảnh vỡ, tuy nhiên dễ dàng nhận thấy pic cơ bản trong phổ là pic có số khối 477,25mu. Loại bỏ sai số, pic này ứng với số khối 476,7mu, đây là mảnh vỡ ứng với sự cắt một nhóm OH trong cấu trúc của cucurbit- 5- ene- 3, 22, 23, 24, 25 pentol. Điều đáng chú ý là pic mảnh vỡ này hoàn toàn tương ứng với pic phân tử của một hợp chất đã biết đó là cucurbit- 5- ene- 3, 23, 24, 25 tetrol. Như vậy kết quả khảo sát khối phổ đã cho phép nhìn nhận mẫu G6 (TMND4) là cucurbit- 5- ene- 3, 22, 23, 24, 25 pentol.

Việc phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân của mẫu đo được bắt đầu bằng phổ ^{13}C- 1D- NMR và phổ DEPT. Số lượng các pic cộng hưởng cho thấy mẫu có lẫn

vết của sản phẩm chứa nối đôi trong mạch nhánh. Để loại bỏ những pic nhiễu cần kết hợp phân tích tổ hợp các loại phổ COSY, HMQC, HMBC. Ở phổ khối ^{13}C- NMR tồn tại nhiều pic trùng lặp hoặc chênh lệch quá nhỏ. Có thể đưa ra nhiều ví dụ: pic δ = 17,6ppm là pic của 2 nhóm CH_3 (C_{30} và C_{18}) pic δ = 23,9 ppm là của CH_3 (27) và CH_2 (11), pic δ = 37,8 ppm là của CH_2 (1) và CH (10). Ngoài ra còn nhiều cặp pic chỉ chênh lệch 0.01ppm. Để có thể gán phổ phải thiết lập đồng thời nhiều mối tương quan. Sự kết hợp các mối tương quan khác nhau cho phép gán phổ ^{13}C- NMR tương đối triệt để. Tuy nhiên điều đó lại không thực hiện được ở phổ ^1H- NMR. Tuy việc ghi các loại phổ proton được thực hiện trên máy 500 MHz, nhưng vùng CH_2 vẫn hầu như không phân giải. Mặt khác cũng không nhận ra được các pic của OH do tính không ổn định của các pic này. Do vậy kết quả giải phổ ^1H- NMR chỉ cho phép làm rõ các pic của CH_3 và CH, các mối tương quan của các pic này với các pic trong phổ ^{13}C- NMR.

Kết quả việc gán phổ proton được đưa ra ở bảng 1, bảng 2 là kết quả phân tích phổ ^{13}C- NMR.

Bảng 1: Độ dịch chuyển hoá học (δ ppm) ^1H- NMR của G6 (TMND4) Dung môi CDL_3; Thiết bị: 500MHz

TT	Ký hiệu	δ ppm	Đặc điểm	Ghi chú
1	- CH_3 (13)	0.90	3H vạch đơn	Các tín hiệu CH_2 không phân giải, phân bố trên một vùng rộng từ 0,9 đến 2,5 ppm.
2	- CH_3 (30)	0.92	3H vạch đơn	
3	- CH_3 (29)	0.95	3H vạch đơn	
4	- CH_3 (19)	0.97	3H vạch đơn	
5	- CH_3 (28)	1.27	3H vạch đơn	
6	= CH - CH_3 (21)	1.29	3H vạch đôi J = 6.4Hz	
7	(HO- C) - CH_3 (26)	1.63	3H vạch đơn	
8	(HO- C) - CH_3 (27)	1.78	3H vạch đơn	
9	- CH (17)	2.54	1H vạch bội	
10	- CH (8)	2.88	1H vạch ba J = 7.2Hz	
11	- CH (10)	3.45	1H vạch bội	
12	- CH (3)	3.80	1H vạch đơn rộng	
13	[-CH(OH)]- CH- OH (24)	4.90	1H vạch đôi J = 8,8Hz	
14	[-CH(OH)]- CH- OH (23)	5.17	1H vạch đôi J = 9,3Hz	
15	CH- OH (22)	5.70	1H vạch đôi J = 4.0Hz	
16	$\rangle C{=}CH-$ (6)	6,12	1H vạch đơn rộng	

Bảng 2: Độ dịch chuyển hoá học (δ ppm) ^{13}C- NMR của G6 (TMND4) Dung môi $CDCl_3$; Thiết bị 125MHz

TT	Ký hiệu	δ ppm	TT	Ký hiệu	δ ppm
1	CH_3 (29)	14,1	16	CH_2 (1)	37,8
2	CH_3 (21)	15,5	17	CH (10)	37,8
3	CH_3 (30)	17,6	18	CH (5)	39,8
4	CH_3 (18)	17,6	19	CH (8)	40,7
5	CH_3 (19)	21,6	20	C (13)	41,6
6	CH_3 (26)	23,8	21	C (9)	46,2
7	CH_3 (27)	23,9	22	C (14)	48,5
8	CH_2 (11)	23,9	23	CH (17)	53,4
9	CH_3 (28)	25,1	24	CH (23)	73,1
10	CH_2 (15)	25,2	25	CH (22)	73,7
11	CH_2 (2)	27,8	26	C (28)	73,7
12	CH_2 (16)	27,9	27	CH (24)	75,8
13	CH_2 (12)	31,2	28	CH (3)	85,5
14	C (4)	34,1	29	= CH (6)	105,3
15	CH_2 (7)	34,2	30	C = (5)	132,1

PHẦN THỰC NGHIỆM

Mẫu nghiên cứu G6 (TMND4) được tạo ra như sau:

- Quả mướp đắng thái lát phơi khô, nghiền nhỏ rồi chiết xuất theo phương pháp lấy glycosid, dung môi chủ yếu là cồn.

- Glycosid được thủy phân bằng H_2SO_4 10% trong thời gian 5 - 6 giờ ở nhiệt độ 100°C để nguội lọc lấy phần không tan, phần này được rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi pH trung tính, sấy khô ở 70°- 80°C.

- Phần aglycon được chiết xuất bởi n - hexan từ phần sấy khô trên. Thu hồi dung môi được hỗn hợp aglycon.

- Hỗn hợp các aglycon được tách bằng phương pháp sắc ký cột:

+ Chất nhồi cột là silicagel do Viện Kiểm Nghiệm sản xuất có cỡ hạt 40-160µ.

+ Dung môi triển khai là n Hexan- aceton (4:1).

+ Cho dung môi chảy với tốc độ 20- 22 giọt /phút, mỗi phân đoạn hứng 6ml. với tổng số 272 phân đoạn. G6 (TMND4) nằm ở các phân đoạn 95- 125 (kiểm tra bằng sắc ký lớp mỏng). Phần G6 (TMND4) ở cột tách ra để bay hơi dung môi đến khô được bột màu trắng xốp, trong metanol kết tinh hình kim không màu có nhiệt độ nóng chảy 191°- 194°.

- Phổ khối lượng được đo trên máy FINIGAN- MANDL- TOF (Anh).

- Phổ cộng hưởng từ hạt nhân được đo trên máy BRUKER 500 MHz (125MHz cho ^{13}C- NMR) dung môi $CDCl_3$ tại phòng thí nghiệm hoá hữu cơ trường đại học Hamburg (CHLB Đức).

KẾT LUẬN

Kết quả phân tích phổ khối lượng và phổ cộng hưởng từ hạt nhân cho thấy mẫu chất G6 (TMND4) tách được có cấu trúc phù hợp với cucurbit- 5- ene- 3, 22, 23, 24, 25 pentol.

Sự phân tích các loại phổ ^{1}H- 1D- NMR, DEPT, COSY, HMQC, HMBC cho phép đưa ra những giá trị về độ dịch chuyển hoá học được trình bày trên bảng 1 và 2.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fatope, Majekodunmi O. et al
New cucurbitane triterpenoids from Momordica charantia L.
J. Nat. Prod. 1990, 53(6) 1491- 7
2. Zhu- ZJ, Zhong ZC, Luo ZY and Xiao ZY.
Studies on the active constituends of Momordica charantia L.
Yao- Hsueh- Hsueh- Pao, 1990, 25(12) 898- 903
3. Okabe Hikaru et al
Studies on the constituents of Momordica charantia L. isolation and characterization of Momordicodides A and B glycosides of pentahydroxy-cucurbitane triterpene.
Chem. Pharm. Bull 1980, 28(9), 2753- 62 (C.A 93: 235146m)
4. Miyahara Yumi et al.
Studies on the contituents of Momordica charantia L II isolation and charaterization of minor seed glycoside momordicosides C, D and E.
Chem. Pharm. Bull. 1981, 29(6), 1561- 6 (C.A 95: 111719x)
5. Yasuda Mayumi et al.
Structures of momordicines I, II and III the bitter principles in the leaves and vines of Momordica charantia L.
Chem, Pharm. Bull 1984, 32(5), 2044- 7 (C.A 101: 107352x)
6. Dictionary of natural products 1994 1182- 1183.

XÁC ĐỊNH VANADI TRONG DẦU MỎ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG HỌC XÚC TÁC(ĐHXT) DÙNG HỆ PHẢN ỨNG CLOPROMAZIN - BROMAT VÀ AXÍT CITRIC LÀM CHẤT HOẠT HÓA

Nguyễn Văn Ly*, Ngô Huy Du**, Trần Tứ Hiếu***, Hoàng Thị Xuyến*
* Đại Học Khoa Học-ĐH Huế, ** Viện Hóa Học Công Nghiệp,
***Đại Học KHTN- ĐHQG Hà Nội

DETERMINATION OF VANADIUM IN CRUDE PETROLEUM BY THE CATALYTIC - PHOTOMETRIC METHOD USING OXIDATION OF CHLORPROMAZINE WITH BROMATE IN PRESENCE OF CITRIC ACID

SUMMARY

The spectrophotometric determination of vanadium using the catalytic oxidation of chlorpromazine (CPH) with bromate was sensitized in the presence of citric acid as an activator. The reaction rate was monitored at 525nm within a one minute reaction time.concentration of vanadium was determited thrrough the measurement of the reaction rate. In optimized reaction condition of 4.10^{-1}mol/L H_3PO_4, 5.10^{-4}mol/L CPH, $1,5.10^{-3}$mol/L $KBrO_3$, 7.10^{-3} mol/L citric Acid at 30°C. The detection limit of method was 0.8ng/mL. Calibration graph was linear between 2 and 20 ng/mL. The precision of method and influence of some foreign ions was studied. The procedure was applied to the determination of vanadium in crude petroleum.

1. Mở đầu

Vanadi có khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa các chất màu hữu cơ bởi các chất oxi hóa khác nhau.Trong số các chất hữu cơ có khả năng bị oxi hóa, clopromazin (CPH) là một chất hữu cơ không màu, khi bị oxi hóa cho sản phẩm màu hồng ổn định trong môi trường axit và có cực đại hấp thu tại 525 nm [1]. Phản ứng oxi hóa CPH bằng bromat trong môi trường axit xảy ra chậm, nhưng khi có mặt của vanadi(V) thì phản ứng xảy ra nhanh hơn [2]. Một số tác giả đã sử dụng ảnh hưởng này để xác định nồng độ vanadi bằng phương pháp ĐHXT[3].Tuy nhiên với các đối tượng có hàm lượng vanadi rất thấp, phương pháp này phương pháp này đôi khi không đủ độ nhạy để xác định. Vì vậy, trong những năm gần đây một số tác giả cho rằng việc thêm các chất hoạt hóa xúc tác có khả năng nâng cao độ nhạy của phương pháp [4,5]. Ở đây chúng tôi chon chất hoạt hóa là axit citric. Kết quả nghiên cứu đã áp dụng thử để xác định vanadi trong các mẫu dầu thô ở thềm lục địa Việt Nam.

2. Thực nghiệm

2.1 . Dụng cụ và hóa chất

- Máy quang phổ Jasco V-530 (Nhật) và Spectronic 21-DUV (Mỹ) với cuvet 10 mm.
- Máy điều nhiệt Polystat - CC2 (CHLB Đức).
- Máy cất nước 2 lần Cyclon (Anh)
- Cân phân tích Mettler AE 166 (Thụy Điển)
- Các hóa chất sử dụng đều là loại P.A. và được chuẩn bị với nước cất 2 lần.

+ Dung dịch clopromazin 0.100M được pha chế từ chlorpromazine clohydride (Wako - Japan), dung dịch pha được bảo quản trong lọ thủy tinh màu ở 4^0C, dung dịch làm việc(10^{-3} M) được pha chế trong ngày.

+ Dung dịch kali bromat 510^{-3}M chuẩn bị từ $KBrO_3$ (Kanto Cica - Japan).

+ Dung dịch gốc V(v).1000µg/L chuẩn bị từ NH_4VO_3 (Kanto Cica - Japan), dung dịch làm việc 10µg/L được pha trước khi thí nghiệm.

2.2 Tiến trình xác định vanadi theo phương pháp TQ-ĐHXT

Cho vào ống nghiệm chia độ thể tích 10mL : 1ml H_3PO_4 4 M; 1mL 1mL $KBrO_3$ 5.10^{-3}M; 1mL a.citric 7.10^{-2} M và một thể tích tương đương dung dịch vanadi(V) để dung dịch cuối cùng có nồng độ trong khoảng 2,0 - 20,0µg/L. Lắc trộn đều hỗn hợp và đặt vào bình điều nhiệt 30°C trong khoảng thời gian 10 phút.Cuối cùng thêm 1mL dung dịch CPH 10^{-3}M và nước cất đến vạch mức, tiếp tục đặt ống nghiệm vào bình điều nhiệt và bắt đầu tính thời gian phản ứng.Mật độ quang của được đo từ phút thứ 1 - 15. Lập đồ thị D theo t (phút) và tính tangα trong khoảng thời gian từ phút thứ 4 đến phút thứ 10.

Vanadi trong mẫu dầu thô được xác định như sau [1]: Cân một khối lượng dầu thô có 1,0000 - 1,5000 gam, cho vào chén platin, thêm 1mL dung dịch H_2SO_4 đặc, đun trên bếp điện cho đến khi hết bốc khói trắng, tiếp tục đun cho đến khi được cặn khô. Sau đó cho vào lò nung và tăng nhiệt độ dần cho đến khi đạt 525°C và giữ ở nhiệt độ đó khoảng 1 - 2 giờ. Tiếp theo lấy chén ra khỏi lò, để nguội, thêm 2mL H_2SO_4 đặc và 2mL HNO_3 đặc, tiếp tục đun trên bếp điện cho đến khi bắt đầu bốc khói trắng, hòa tan cặn với nước cất, tráng rửa chén và định mức đến thể tích 100mL. Dung dịch này được dùng để xác định vanadi(V) theo phương pháp đã được trình bày trên.

Tính kết quả: hàm lượng vanadi trong mẫu được tính theo công thức sau:

$$X\ (ng/gam) = C \times v/10 \times 100/m$$

Trong đó C : Nồng độ V(v) xác định theo đường chuẩn

v : Thể tích dung dịch mẫu để xác định vanadi

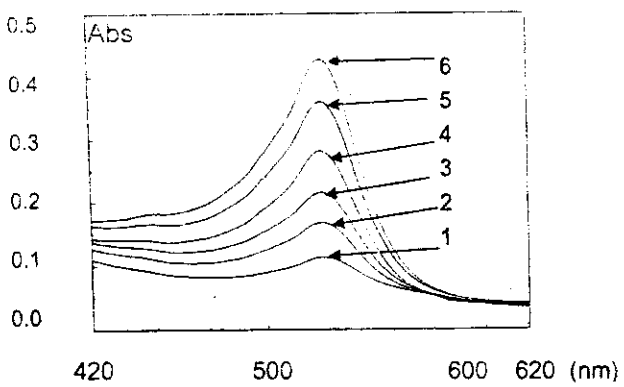
m : Khối lượng mẫu đem phân tích

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ các chất phản ứng và nhiệt độ đến tốc độ phản ứng

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ V(v)

Kết quả trên hình 1 cho thấy: khi có và không có mặt của V(v) phổ hấp thụ đều cùng có cực đại hấp thụ tại 525nm. Nhưng khi nồng độ V(v) càng tăng thì đỉnh hấp thụ càng cao. Điều đó chứng tỏ V(v) có tác dụng xúc tác cho phản ứng oxi hóa CPH bằng $KBrO_3$.

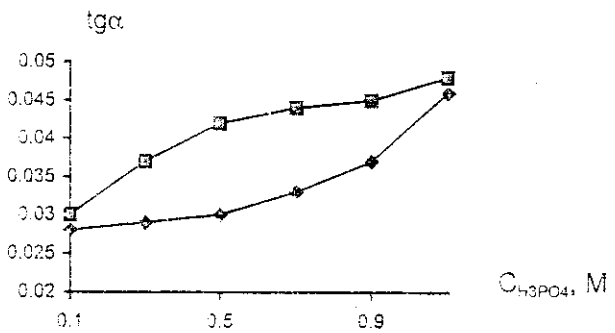


Hình 1.Các phổ hấp thụ của sản phẩm phản ứng CPH - BrO_3^- của các dung dịch có nồng độV(v) khác nhau

C_{CPH}= 5.10^{-4}M;C_{BrO3^-}= 2.10^{-3}M;C_{H3PO4}= 0.5M; $C_{V(V)}$:(1) 0,(2) 4, (3) 8,(4) 12,(5) 16,(6) 20ng/mL; t°C = 30; thời gian= 5phút

3.1.2 Ảnh hưởng của nồng độ H_3PO_4

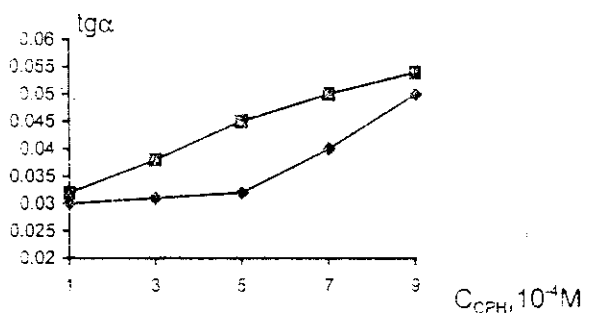
Sản phẩm oxi hóa của CPH ổn định trong môi trường axit, vì thế chúng tôi đã khảo sát tốc độ oxi hóa CPH bằng BrO_3^- trong mòi trường các axit khác nhau, kết quả cho thấy rằng: Với axit HCl tốc độ phản ứng nền (không có mặt vanadi) xãy ra quá nhanh nên không thể dùng axit này làm môi trường cho phản ứng được, với axit H_2SO_4 cho phản ứng nền xãy ra chậm hơn, nhưng giai đoạn đầu của phản ứng không ổn định. Với H_3PO_4 tốc độ phản ứng nền chậm, sự thay đổi mật độ quang theo thời gian tuyến tính từ phút đầu. Kết quả trên hình 2 cho thấy khi thay đổi nồng độ H_3PO_4 từ 0,1 - 1M, tốc độ phản ứng trong trường hợp có mặt và không có mặt của vanadi đều tăng, nhưng với nồng độ H_3PO_4 0,4M thì có sự chênh lệch giữa tốc độ phản ứng nền và phản ứng có vanadi xúc tác cao nhất Vì vậy nồng độ H_3PO_4 0,4 - 0,5M được chọn để làm môi trường phản ứng.



Hình 2. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng CPH - BrO_3^- vào nồng độ H_3PO_4

3.1.3 Ảnh hưởng của nồng độ CPH

Kết quả trên hình 3 cho thấy: khi tăng nồng độ CPH, tốc độ phản ứng nền và phản ứng có xúc tác đều tăng,nhưng ứng với nồng độ CPH 5.10^{-4}M thì tốc độ phản ứng nền không cao và sự chênh lệch giữa tốc độ phản ứng nền và phản ứng có xúc tác là cao nhất. Vì vậy 5.10^{-4}M được chọn là nồng độ thích hợp cho phản ứng.

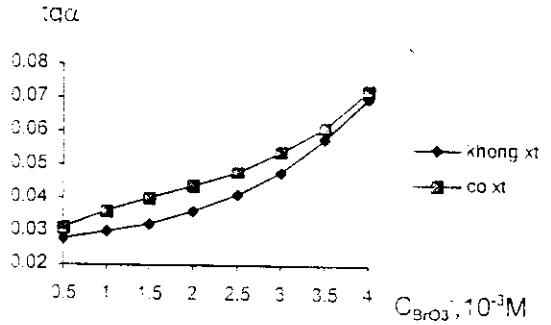


Hình 3. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng CPH - BrO_3^- vào nồng độ CPH

3.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ $KBrO_3$

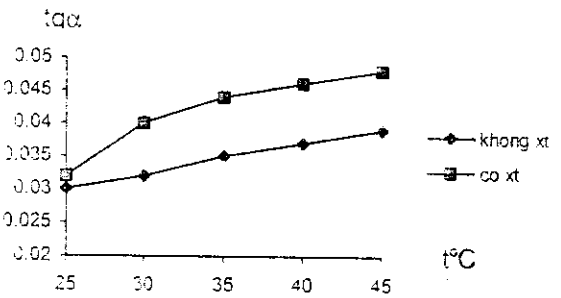
Kết quả trên hình 4 cho thấy: Tốc độ của phản ứng nền, phản ứng có xúc tác tăng khi tăng nồng độ $KBrO_3$.Nhưng với nồng độ $KBrO_3$ 1,5 10^{-3}M cho tốc độ phản

ứng nền khá thấp và hiệu số tốc độ phản ứng nền và phản ứng có xúc tác là khá cao, vì thế nồng độ $KBrO_3$ 1,5 10^{-3} M được chọn là nồng độ thích hợp cho phản ứng.



Hình 4. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng CPH - BrO_3^- vào nồng độ BrO_3^-

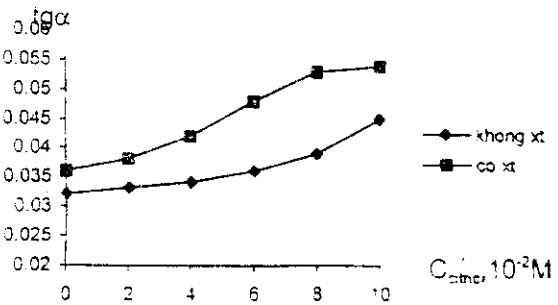
3.1.5 Ảnh hưởng của nhiệt độ: kết quả trên hình 5 cho thấy: Tốc độ phản ứng nền và phản ứng có xúc tác đều tăng theo nhiệt độ. Vì vậy để thuận tiện cho việc tiến hành phản ứng nhưng độ nhạy của phương pháp không quá thấp, nhiệt độ 30°C được chọn làm nhiệt độ thích hợp để tiến hành phản ứng.



Hình 5. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng CPH - BrO_3^- vào nhiệt độ

3.1.6 Ảnh hưởng của nồng độ axit citric và các chất hoạt hóa khác

Theo Bonchev[6] khi có mặt của một lượng rất nhỏ các chất hữu cơ có khả năng tạo phức với chất xúc tác, sẽ làm tăng tốc độ phản ứng lên đáng kể. Ở đây chúng tôi khảo sát với a. citric, a. tactric và a. salicilic. Kết quả trên bảng 1 cho thấy. Với a. citric cho độ nhạy ($tg\alpha_c$- $tg\alpha_n$) cao nhất và tốc độ phản ứng nền ($tg\alpha_n$) thấp so với a. tactric và a. salicilic. Kết quả trên hình 6 cho thấy khi thay đổi nồng độ a. citric từ 10^{-2} - 10^{-1} M thì tại nồng độ 7 10^{-2} M tốc độ nền vừa phải và độ nhạy cao nhất. Vì vậy a. citric được chọn làm chất hoạt hóa với nồng độ 7 10^{-2}M



Hình 6. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng CPH - BrO_3^- vào nồng độ a. citric

Bảng 1. Ảnh hưởng của các chất hoạt hóa đến tốc độ của phản ứng nền và độ nhạy của phản ứng CPH - BrO_3^- khi có mặt V(v)

STT	Chất hoạt hóa	Nồng độ (M)	$tg\alpha_0$ (A.u./min.)	$\Delta tg\alpha$ $(tg\alpha_c - tg\alpha_0)/10^{-3}min^{-1}ng^{-1}mL$
1	không	-	0,032	0,04
2	A.citric	5.10^{-3}	0,036	6,65
3	**A.citric**	$\mathbf{10^{-2}}$	0,045	**8,50**
4	A. tactric	5.10^{-3}	0,058	4.50
5	A. tactric	10^{-2}	0,064	6,50
6	A. salicilic	5.10^{-4}	0,048	5,40
7	A. salicilic	10^{-3}	0,052	5,60

3.2. Ảnh hưởng của các ion cản trở

Kết quả trong bảng 2 cho thấy, giới hạn nồng độ gây cản của các ion Fe(III), Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, NO_3^- trong dung dịch chứa 10ng V(v)/mL. Giới hạn này được xác định với sai số nhỏ hơn 5% so với kết quả xác định khi không có ion gây cản.

Bảng 2. Giới hạn nồng độ gây cản đối với phương pháp xác định vanadi

STT	Ion cản	Giới hạn nồng độ (µg/mL)	STT	Ion cản	Giới hạn nồng độ (µg/mL)
1	Fe(III)	1,64	6	SO_4^{2-}	80.0
2	Cu(II)	10,0	7	NO_3^-	57,5
3	Co(II)	0,90	8	Cl^-	11,5
4	Ni(II)	6,30	9	Br^-	0.35
5	Mn(II)	2,30	10	I^-	0,09

3.3. Đường chuẩn, độ nhạy và sai số của phương pháp xác định vanadi

Đường chuẩn để xác định vanadi được xây dựng trong khoảng nồng độ từ 2,0 – 20,0 ng/mL theo tiến trình đã được trình bày ở mục 2.2. Phương trình đường chuẩn là

$$tang\ \alpha\ (A.u./min.) = (0,32.10^{-2} \pm 3,73.10^{-4})\ X + 1,05.10^{-2} \pm 1,56\ 10^{-3}$$

Trong đó, X là nồng độ vanadi (ng/mL), phương trình đường chuẩn có hệ số tương quan r = 0,9993.

Giới hạn phát hiện tính theo quy tắc 3σ là 0,8 ng/ml.

Đường chuẩn này được sử dụng để xác định vanadi trong mẫu chứa 12,0 ng/mL (với số lần đo n = 5), độ lệch chuẩn tính được là S = 0,46ng/mL, sai số tương đối là S% = 3,8. Các giá trị đo được kiểm tra bằng chuẩn student (t) với t_{TN} = 1,74 trong lúc

đó t_{LT} (P = 95% ,f = n -1= 4) = 3.18 như vậy $t_{tn} < t_{LT}$ như vậy phương pháp không mắc sai số hệ thống.

3.4 Kết quả xác định vanadi trong mẫu dầu thô

Các kết quả nghiên cứu trên được áp dụng để xác vanadi trong 2 mẫu dầu thô ở thềm lục địa Việt Nam(mẫu do Viet - Xo petro cung cấp) Phương pháp xác định theo 2.2 và 2.3 và được kết quả ở bảng 3.

Bảng 3. Kết quả xác định vandi trong mẫu dầu thô ở thềm lục địa Việt Nam

STT	Kí hiệu mẫu	Hàm lượng vanadi (ug/gam)
1	P - 84	11.72 ± 0,84
2	12w - HA - IX(liquid sample)	9.35 ± 0.33

4. Kết luận

Qua việc nghiên cứu các điều kiện thích hợp của phương pháp trắc quang - ĐHXT sử dụng hệ phản ứng clopromazin - bromat với chất hoạt hóa xúc tác là a. citric. Chúng tôi có các kết luận sau.

- Đã chọn được các điều kiện thích hợp cho việc áp dụng hệ phản ứng clopromazin - bromat để xác định vanadi.
- Có thể sử dụng a. citric để làm chất hoạt hóa xúc tác để nâng cao độ nhạy của hệ phản ứng clopromazin - bromat - vanadi.
- Phương pháp có thể được áp dụng để xác định vanadi trong mẫu dầu thô

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Manuel Heznánder Córdoba. Pilar Vinas and C Sanchez- Pedreno. Determination of vanadium in petroleum products by a catalytic method.*Analyst*. vol 10. 1985, p. 1343

[2] M.J Taylor , J.F. Vanstaden. Spectrophotometric determination of vanadium(IV) and vanadium(V) in each other s presence, *Analyst*, vol. 119. 1994 p.1263

[3] Harry B. Mark , J.R. Kinetics in analytical chemistry . Ed. Interscience publishers, 1968, pp. 32 - 60

[4] Ashref A. Mohamed, Massaaki Iwatsuki, Tsutomu Fukasawa and Mohamed F. El. Shahat. Catalytic determination of vanadium using the perphenazine - bromate redox - reaction and a citric acid as activator, *Analyst*, vol. 120, 1995, p. 2281

[5] Susumu Kawkubo, Bing liang, Massaaki Iwatsuki and Tsutomu Fukasawa. Effect of tartrate on vanadium - catalysed chlorpromazine - bromate redox reaction and application to the determination of vanadium in natural waters, *Analyst*, vol. 119, 1994 p. 1391

[6] P. R. Bontchev. Catalytic reaction II - Activation. *Talanta*, vol. 19, 1972, p.675

HỘI NGHỊ KHOA HỌC PHÂN TÍCH HOÁ, LÝ VÀ SINH HỌC VIỆT NAM LẦN THỨ NHẤT

BAN TỔ CHỨC

Đồng trưởng ban:

1. GS.NGND Nguyễn Thạc Cát
2. GS.TSKH Đặng Vũ Minh

Các uỷ viên:

1. GS Nguyễn Xuân Chánh
2. PGS.TS Ngô Huy Du
3. GS.TS Nguyễn Tinh Dung
4. GS.TSKH Trịnh Xuân Giản
5. PGS.TS Trần Tứ Hiếu
6. PGS.TS Chu Đình Kính
7. PGS.TS Nguyễn Khắc Lam
8. GS.TSKH Chu Phạm Ngọc Sơn
9. GS.TSKH Lâm Ngọc Thụ
10. PGS.TS Huỳnh Văn Trung

Giấy phép tổ chức hội nghị 1824-3KHCNMT-QHQT, ngày 19-7-1999. In 200 cuốn tại Nhà in Đại học Quốc gia Hà nội, 16 Hàng Chuối - Hà nội.

D 48481
C 3 8431
E 03 8431