

CỰC PHỔ XUNG VI PHÂN XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT SELEN SỬ DỤNG SÓNG XÚC TÁC TRONG NỀN ĐỆM AMÔNİ

Lê Thị Hương Giang, Trần Chương Huyền, Nguyễn Quang Huy

*Bộ môn Hoá Phân tích, Khoa Hoá học
Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội*

PHẦN MỞ ĐẦU

Selen là một nguyên tố vết quan trọng đối với sinh vật trong đó có con người. Sóng khử của selen được Schwaer và Suchy nghiên cứu từ những năm 1935, sau đó được Lingane và Niedrach tiếp tục nghiên cứu (1949), Christian và cộng sự (1963). Từ những năm 1986, có rất nhiều nghiên cứu sử dụng sóng khử của Se(IV) trong môi trường axit để xác định Se trong các đối tượng khác nhau. Tuy nhiên giới hạn phát hiện khi sử dụng phương pháp cực phổ thông thường chưa đáp ứng được yêu cầu của phân tích lượng vết. Gần đây việc sử dụng các sóng xúc tác Se-Rh[6], Se-Mo-đệm acetat- NO_3^- [4,5], Se-Mo-đệm axetat- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ [7]... được nghiên cứu và áp dụng trong phân tích đã cải tiến một phần nào giá trị giới hạn phát hiện của phương pháp cực phổ. Trong bài viết này chúng tôi tóm tắt các kết quả thu được khi xác định lượng vết Se sử dụng hệ xúc tác Se- KIO_3 - NH_3 - NH_4Cl .

Bảng 1. Tóm tắt các phương pháp cực phổ xác định selen

STT	Nền điện ly	Ep(V)	Giới hạn phát hiện	Tài liệu
1	HCl 0,1M	-0,52	$4 \cdot 10^{-7}\text{M}$	3
2	HCl 0,1M	-0,60	$2\mu\text{g/l}$	2
3	Cu-EDTA- CH_3COOH	-0,70	$0,04\mu\text{g/l}$	1
4	H^+ - Rh^{3+}	-0,70	$2 \cdot 10^{-7}\text{M}$	6
5	Đệm axetat- Mo^{6+} - KNO_3	-1,10	$1,5 \cdot 10^{-9}\text{M}$	4,5
6	Đệm axetat- Mo^{6+} - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-1,10	$1,0 \cdot 10^{-8}\text{M}$	7

PHẦN THỰC NGHIỆM

I. Hoá chất và thiết bị

Hoá chất

Dung dịch chuẩn 1000ppm Se^{4+} của Merck

Dung dịch Na_2SO_3 (1,58M); KIO_3 0,2M; HClO_4 đặc (BDH)

Dung dịch đệm amôni: 1 lít dung dịch đệm amôni được pha từ 200g NH_4Cl + 500ml NH_3 đặc

Dung dịch ClO_3^- , BrO_3^- , IO_4^- , I_2/KI 0,2M được chuẩn bị từ các hoá chất tinh khiết phân tích tương ứng

Dung dịch các ion ảnh hưởng được chuẩn bị từ các muối tương ứng

Các dung dịch axit HCl , H_2SO_4 , HNO_3 được chuẩn bị từ các axit đặc tương ứng

Thiết bị

Máy cực phổ vạm năng Brucker E100, CHLB Đức, kết nối với máy tự ghi X-Y

Hệ đo gồm 3 điện cực: Điện cực làm việc: điện cực giọt Hg treo SMDE-1 của hãng Laboratorni Pastroje Praha, giọt có 3 kích cỡ 40ms, 80ms, 160ms.

Điện cực so sánh: điện cực Ag/AgCl

Điện cực phụ trợ: điện cực platin.

Máy tạo khí N_2 sạch 99,99% hãng CHROMPAC USA.

Máy đo pH Metrohm 646 (Thụy sĩ).

Phần xử lý đồ thị sử dụng chương trình Microsoft Excel và Origin.

Trong quá trình thực nghiệm, các điều kiện máy đo được đặt như sau: điện cực HMDE, chế độ DPP với biên độ xung 50mV, tốc độ quét 5 mV/giây, chu kì giọt 1,5 giây, thời gian đui khí 300giây, thời gian cân bằng 5giây, thế ban đầu -0,6V, thế kết thúc -0,85V. Giá trị độ nhạy được đặt tuỳ thuộc nồng độ của Se.

II. Kết quả và thảo luận

1. Sự xuất hiện sóng xúc tác

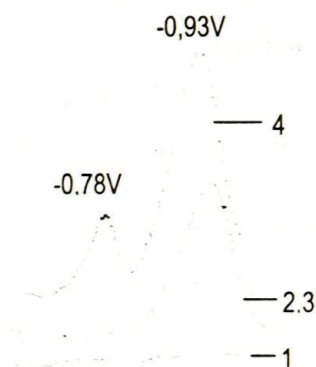
Để khảo sát sự xuất hiện sóng xúc tác, chúng tôi ghi cực phổ 4 dung dịch có thành phần như sau:

1. Na_2SO_3 0,0632M, đệm amôni + pH 9,7

2. Na_2SO_3 0,0632M, đệm amôni + $6,4 \cdot 10^{-5}\text{M KIO}_3$

3. Na_2SO_3 0,0632M, đệm amôni + $1 \cdot 10^{-8}\text{M Se}^{4+}$

4. Na_2SO_3 0,0632M, đệm amôni + $6,5 \cdot 10^{-5}\text{M KIO}_3$ + $1 \cdot 10^{-8}\text{M Se}^{4+}$.



Hình 1. Sự xuất hiện sóng xúc tác

Với thứ tự thêm các thuốc thử như sau: Se^{4+} , HClO_4 , Na_2SO_3 , lắc kỹ và để yên khoảng 10 phút, sau đó thêm đệm amôni (giá trị pH đạt đến khoảng 9,7), KIO_3 . Sóng cực phổ thu được có dạng như hình 1. (Thứ tự thêm thuốc thử đóng vai trò quan trọng tới kết quả thí nghiệm)

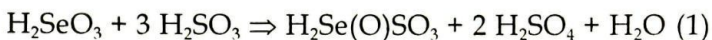
Trên phổ đồ đường nền (1), không thấy xuất hiện pic nào. Trong trường hợp có thêm KIO_3 (2), xuất hiện 1 pic ở -0,93V (tương ứng với pic khử của IO_3^-). Với dung dịch đo có thành phần như (3), vẫn xuất hiện 1 pic ở -0,93V, nếu tăng nồng độ Se^{4+} đến $5 \cdot 10^{-6}\text{M}$ xuất hiện thêm 1 pic ở -0,78V. Khi có mặt IO_3^- , giá trị cường độ của pic này được tăng lên rất nhiều (4). Cường độ dòng của pic ở -0,78V khi có mặt KIO_3 tỉ lệ với nồng độ vết Se^{4+} trong dung dịch, do đó được sử dụng trong nghiên cứu xác định lượng vết selen.

2. Tối ưu hoá các điều kiện xác định selen.

Các điều kiện có ảnh hưởng đáng kể đến phép xác định selen bao gồm: nồng độ Na_2SO_3 , thời gian phản ứng, nồng độ KIO_3 , pH. Khảo sát ảnh hưởng của từng yếu tố trên đến phép xác định selen được tiến hành với dung dịch có nồng độ $\text{Se}^{4+} = 6 \cdot 10^{-9}\text{M}$, các điều kiện tối ưu đều được sử dụng trong các khảo sát tiếp sau.

2.1. Ảnh hưởng của Na_2SO_3

Trong môi trường axit, Na_2SO_3 là thành phần quan trọng tham gia vào phản ứng tạo sản phẩm trung gian $\text{Se}(\text{O})\text{SO}_3^{2-}$:



Sản phẩm trung gian này sẽ được khử trên điện cực giọt Hg

Nồng độ của Na_2SO_3 trong dung dịch đo được thay đổi từ 0,01264M đến 0,1896M. Khi tăng nồng độ Na_2SO_3 đến 0,0316M, giá trị cường độ dòng tăng, tuy nhiên nếu tiếp tục tăng nồng độ Na_2SO_3 thì giá trị cường độ dòng hầu như không tăng nữa. Giá trị nồng độ Na_2SO_3 thích hợp nhất là 0,0632M.

2.2. Ảnh hưởng của gốc axit tạo môi trường phản ứng

Theo phương trình phản ứng (1), pH đóng một vai trò hết sức quan trọng, phản ứng (1) chỉ có thể xảy ra trong môi trường axit. Tuy nhiên giá trị nồng độ axit cũng không nên cao quá do phản ứng khử của hợp chất trung gian được tiến hành trong môi trường kiềm.

Chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit HClO_4 đến giá trị cường độ dòng (0,034M đến 0,17M) và nhận thấy khi nồng độ axit thay đổi, giá trị cường độ dòng hầu như không thay đổi.

Với các loại axit khác nhau, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 giá trị cường độ dòng thay đổi không đáng kể. Axit HClO_4 0,17M được sử dụng trong các khảo sát tiếp sau.

2.3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thời gian để thực hiện phản ứng (1) được tính từ thời điểm thêm Na_2SO_3 đến khi thêm đệm amôni. Với các thời gian phản ứng khác nhau 0, 5, 10, 15, 20 phút, giá trị cường độ dòng giữ không đổi. Điều đó chứng tỏ phản ứng (1) là phản ứng nhanh, xảy ra tức thời. Thời gian phản ứng là 5 phút được chọn cho các khảo sát tiếp theo.

2.3. Ảnh hưởng của nồng độ IO_3^-

Như đã trình bày trong phần 1, IO_3^- là tác nhân gây nên hiệu ứng xúc tác, do đó nồng độ của IO_3^- có ảnh hưởng rất lớn đến phép xác định selen. Nồng độ IO_3^- được thay đổi từ $4 \cdot 10^{-5}\text{M}$ đến $2,24 \cdot 10^{-4}\text{M}$. Khi tăng nồng độ IO_3^- , giá trị cường độ dòng tăng lên, khi nồng độ IO_3^- đạt đến $1,6 \cdot 10^{-6}\text{M}$ thì giá trị cường độ dòng hầu như không thay đổi. Tuy nhiên đi kèm với việc tăng cường độ dòng tính mất cân đối của pic cũng tăng theo. Giá trị nồng độ IO_3^- thích hợp nhất được lựa chọn là $6,4 \cdot 10^{-5}\text{M}$

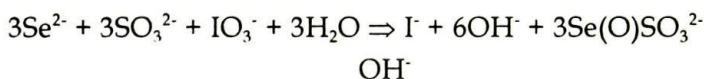
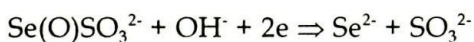


Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ IO_3^-

1. $[\text{IO}_3^-]=4.10^{-5}\text{M}$; 2. $[\text{IO}_3^-]=1,28.10^{-4}\text{M}$; 3. $[\text{IO}_3^-]=2,24.10^{-4}\text{M}$

2.4. Ảnh hưởng của pH

Phản ứng khử của Se trên điện cực giọt Hg trong trường hợp có và không có chất xúc tác IO_3^- có thể được viết dưới phương trình sau:



Có thể nhận thấy phản ứng khử trên thực hiện trong môi trường kiềm, do vậy chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của pH chỉ trong khoảng từ 8,5 đến 10,0; nền đệm amôni. Kết quả cho thấy giá trị pH trong khoảng từ 9,72 đến 9,82, giá trị cường độ dòng thu được là lớn nhất.

2.5. Ảnh hưởng của kích thước giọt Hg

Ghi đường cực phổ dung dịch $6.10^{-9}\text{M Se}^{4+}$ với điện cực giọt thủy ngân ở 3 kích cỡ 40ms, 80ms và 160ms, chúng tôi nhận thấy rằng khi tăng kích cỡ giọt Hg (tăng diện tích bề mặt của giọt Hg) sẽ làm tăng giá trị cường độ dòng của pic (tăng gấp đôi khi kích cỡ giọt Hg tăng từ 40ms lên 160ms. Tuy nhiên, cùng với việc



Hình 3. ảnh hưởng của kích thước giọt Hg

1. $t=160\text{mgây}$

2. $t=80\text{mgây}$

3. $t=40\text{mgây}$

tăng cường độ dòng, thì pic thu được bị mất cân đối đi chút ít: sóng khử của IO_3^- sẽ xuất hiện sớm hơn). Việc lựa chọn kích cỡ giọt Hg cần được lựa chọn tùy thuộc điều kiện đo thực tế.

2.6. Giới hạn phát hiện và đường chuẩn

Với các điều kiện tối ưu vừa chọn ở trên:

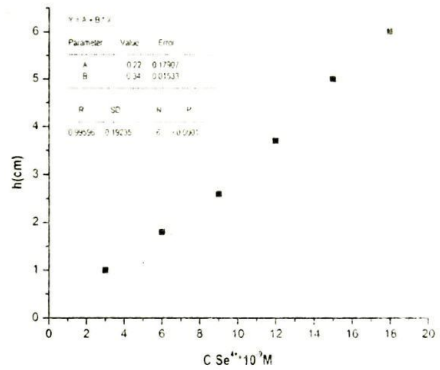
Nồng độ Na_2SO_3 0,5632M;

Axit HClO_4 0,17M

$[\text{IO}_3^-] = 6,4 \cdot 10^{-5}\text{M}$

Đệm amôni, pH 9,72 đến 9,82 chúng tôi đã xác định giới hạn phát hiện của phương pháp và lập đường chuẩn. Giới hạn phát hiện tính theo quy tắc 3 σ ,

là $3 \cdot 10^{-9}\text{M Se}^{4+}$. Khoảng tuyến tính được xây dựng trong khoảng nồng độ Se từ $3 \cdot 10^{-9}\text{M}$ đến $1,8 \cdot 10^{-8}\text{M}$.



Hình 4. Đường chuẩn xác định Se⁴⁺.

3. Các yếu tố cản trở và cách loại trừ

Trong phân tích cực phổ sử dụng các sóng xúc tác, việc khảo sát ảnh hưởng của các ion lạ và cách loại trừ có ý nghĩa đặc biệt cần thiết bởi trong phân tích mẫu tượng thực tế, các ion này có thể gây cản trở, hay gây biến dạng đến pic định lượng. Chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của 2 nhóm ion:

3.1 Ảnh hưởng của một số anion: Các anion khảo sát gồm ClO_3^- , BrO_3^- , IO_4^- , I_2/KI trong 2 trường hợp: có và không có IO_3^- .

Khi không có mặt IO_3^- , nồng độ của từng ion liệt kê ở trên được thay đổi (tương đương với nồng độ IO_3^-). Khi nồng độ Se^{4+} nhỏ (khoảng 10^{-8}M), không quan sát được cả hai pic ở -0,78V và -0,93V.

Khi có mặt đồng thời IO_3^- và một trong các thành phần ở trên, thì cả hai pic đều xuất hiện, cường độ của pic này chỉ phụ thuộc vào nồng độ IO_3^- , không phụ thuộc vào nồng độ của các yếu tố trên. Như vậy có thể kết luận về vai trò xúc tác của IO_3^- ở đây không chỉ đơn thuần là một tác nhân oxi hoá mà còn liên quan đến bản chất của ion này.

3.2 .Ảnh hưởng của một số cation

Bảng 2. Các yếu tố ảnh hưởng

Yếu tố	Trường hợp không có EDTA		Trường hợp có EDTA	
	Nồng độ (lần)	% ảnh hưởng	Nồng độ (lần)	% ảnh hưởng
Cu ²⁺	3	Giảm 18%	60	Chưa ảnh hưởng
	60	Giảm 77%		
Cd ²⁺	1	Giảm 57%	10	Chưa ảnh hưởng
	10	Mất pic		
Pb ²⁺	17	Giảm 10%	1000	Chưa ảnh hưởng
	1000	Mất pic		
Fe ³⁺	3300	Giảm 10%		
	17000	Giảm 28%		
Zn ²⁺	20	Giảm 29%	Không dùng EDTA để loại trừ ảnh hưởng được	
	1000	Giảm 67%		
Te ⁴⁺	20	Giảm 9%		
	100	Giảm 55%		

4. Áp dụng phân tích selen trong một số mẫu nước ngầm

Áp dụng các điều kiện tối ưu đã chọn, chúng tôi đã phân tích thử hàm lượng selen trong một số mẫu nước ngầm lấy tại Nam Định.

Quy trình phân tích như sau: 20ml mẫu, thêm HClO₄, Na₂SO₃, lắc kĩ khoảng 5 phút, sau đó thêm đệm và KIO₃ (ở điều kiện tối ưu), định mức đến 25ml. Đối với các mẫu có thêm chuẩn thì selen được thêm ngay trước khi thêm HClO₄. Đo cực phổ các dung dịch trên, chúng tôi nhận thấy:

Trường hợp đo trực tiếp

Với 10 mẫu nước ngầm được lựa chọn để phân tích sơ bộ, không thấy xuất hiện pic xúc tác của selen

Cũng với các mẫu nước này, khi thêm selen chuẩn với nồng độ lên tới 10⁻⁸M mới bắt đầu xuất hiện pic

Trường hợp xử lý sơ bộ qua nhựa ionit vòng càn Chelex 100:

Với các mẫu nước: không thấy xuất hiện pic

Khi thêm chuẩn Se: khi lượng Se thêm vào nằm ở cận dưới của giới hạn phát hiện, đã xuất hiện pic

· **Do đó:** thành phần nền mẫu nước ngầm gây ảnh hưởng rất phức tạp đến phép xác định Se, tuy nhiên ảnh hưởng này có thể được loại trừ bằng cách xử lý với nhựa trao đổi ion trước khi phân tích

IV- KẾT LUẬN

Trong nền $KIO_3 - NH_3 - NH_4Cl$ sự khử Se^{+4} khi đo theo phương pháp xung vi phân cho một pic rõ rệt tại E đỉnh -780mV, pic có bán chiều rộng khoảng 650 mV, chiều cao pic cho tuyến tính trong khoảng $3.10^{-9}M$ đến $5.10^{-8}M$, giới hạn định lượng đến $3.10^{-9}M$. Pic này rất có ích khi xác định Se có mặt Te đến tỷ lệ mol Te/Se 70 lần mà không phải tách chúng. Có thể áp dụng phương pháp này để định lượng trực tiếp Se trong các nguồn nước ngầm sau một xử lý đơn giản bằng nhựa trao đổi ion với nhựa vòng càng Chelex 100.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G.E.Batley, *Analitica Chimica Acta*, 187 (1986) 109-116
2. Lu Guanghan và cộng sự, *Food Chemistry*, 56(2) (1996), 177-180
3. Recai Inam, Guler Somer, *Talanta* 46 (1998) 1347-1355
4. Recai Inam, Guler Somer, *Talanta* 50 (1999), 609-616
5. Recai Inam, Guler Somer, *Talanta* 51 (2000), 825-830
6. Trần Chương Huyền, Lê Thị Hương Giang, Xác định selen bằng phương pháp cực phổ xung vi phân sử dụng hiệu ứng xúc tác của Rh^{3+} , *Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học*, T2, Vol. 3, 1997, Việt nam
7. Trần Chương Huyền, Lê Thị Hương Giang, Trần Thị Hoài Vân, Xác định lượng vết selen bằng phương pháp cực phổ xung vi phân sử dụng sóng xúc tác (Bài gửi đăng tại tập san kỉ niệm 45 năm ngày thành lập Khoa Hoá - ĐHTHHN, Hà nội tháng 11, 2000