

XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT SELEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN CATHOT XUNG VI PHÂN KHI CÓ MẶT Rh

ULTRATRACE DETERMINATION OF SELENIUM (IV) BY CATHODIC
STRIPPING VOLTAMMETRY IN THE PRESENCE OF RHODIUM

Trần Chương Huyền,

Lê Thị Hương Giang

*Bộ môn Hoá Phân tích, Khoa Hoá học,
ĐHKHTN, ĐHQGHN*

SUMMARY

A remarkably sensitive cathodic stripping voltammetric procedure for ultratrace measurements of selenium in the presence of rhodium is described. The method is based on the accumulation and subsequent reduction of a Rh_2Se_3 layer on the hanging mercury drop electrode. Optimised conditions include pH 1.0 to 1.8 (HCl concentration of 10^{-2} M), 400ppb – 4ppm Rh(III) (depending on the Se(IV) concentration), and a deposition potential of -0.25V (vs.Ag/AgCl). The 3 detection limit of 2.2ppt Se(IV) was calculated from the standard deviation of a low selenium concentration (0,05ppb) using deposition time of 2 minute. The interference of some metals were investigated and eliminated by using ion-exchange resin. The method was successfully applied to the analysis of Se(IV) concentration in some vegetables in region of Hanoi.

MỞ ĐẦU

Selen ngày càng được ghi nhận là nguyên tố quan trọng trong công nghiệp, môi trường, sinh học và độc chất học. Selen là một nguyên tố vết quan trọng đối với sinh vật trong đó có con người. Hàm lượng selen đưa vào cơ thể con người hàng ngày thích hợp đối với phụ nữ và nam giới tương ứng là $55\mu\text{g}$ và $70\mu\text{g}$ [10]. Trong suốt một thập

kỉ qua, đã có rất nhiều công trình về xác định lượng vết selen: bao gồm các phương pháp trắc quang, phương pháp kích hoạt nơtron, phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử, sắc kí khí và Von-Ampe. Phương pháp Von-Ampe bao gồm phương pháp cực phổ sóng xúc tác, von-ampe hoà tan anot trên điện cực vàng, phương pháp Von-Ampe hoà tan catot trên điện cực thuỷ ngân hay trên điện cực rắn. Xác định selen bằng phương pháp Von-Ampe hoà tan catot dựa trên việc kết tủa làm giàu selen kim loại M_xSe_y trên bề mặt điện cực. Quá trình khử ion kim loại trong hợp chất này cho sóng khử tương ứng, tăng tỉ lệ với nồng độ selen. Bảng 1 tóm tắt một số phương pháp von-ampe hoà tan catot xác định selen

Bảng 1. Tóm tắt các phương pháp điện hoá xác định selen

M^{n+}	Điện cực	Hợp chất tạo thành	Giới hạn phát hiện (thời gian tích lũy nhỏ hơn 3 phút)	Tài liệu tham khảo
Hg^{2+}	HMD E	HgSe	1,4nM <75pM	5 3
Hg^{2+}	MFE (GC)	HgSe	6,3nM	6
Cu^{2+}	HMD E	Cu_2Se	250pM 60pM 25pM 13pM 9pM	4 2 1 7 8
Ag^+	Ag	Ag_2Se	6,3nM	9

Trong bài báo này chúng tôi tóm tắt một số kết quả thu được khi xác định Se bằng phương pháp Von-Ampe hoà tan catot khi sử dụng Rh làm ion kim loại cùng kết tủa với Selen.

THỰC NGHIỆM

Hoá chất và thiết bị

Hoá chất

- Dung dịch chuẩn 1000ppm Se^{4+} của Merck;
- Dung dịch Rh^{3+} 5g/0,5lít;
- Dung dịch các ion ảnh hưởng được chuẩn bị từ các muối tương ứng;

- Các dung dịch axit HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ được chuẩn bị từ các axit đặc tương ứng

Thiết bị

- Máy cực phổ đa năng 757VA Computrace của hãng Metrohm, Thụy Sĩ.
- Máy phân tích điện hoá đa năng Voltalab 50 có ghép nối với máy tính và phần mềm điều khiển của hãng Radiometer (Pháp). Hệ đo gồm 3 điện cực: điện cực làm việc: điện cực giọt Hg treo, điện cực so sánh: điện cực Ag/AgCl; điện cực phụ trợ: điện cực platin.
- Bom khí N₂ sạch 99,99%.
- Máy đo pH Metrohm 646 (Thụy Sĩ).
- Phần xử lý đồ thị sử dụng chương trình Microsoft Excel và origin.

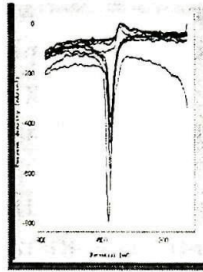
Kết quả và thảo luận

1. Đường Von-Ampe vòng

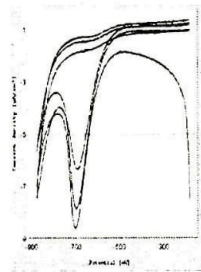
Ghi đường Von-Ampe vòng từ -0.2V đến -0.9V trên máy Voltalab 50 dung dịch có thành phần: 1ppm Se(IV) + HCl 10⁻²M (a); và dung dịch có thành phần 50ppb Se(IV) + HCl 10⁻²M + 4ppm Rh(III) (b). Các thông số máy đo được đặt như sau: thế ban đầu: -0,20V; thế kết thúc -0.9V, chế độ đo: sóng vuông (biên độ xung 50mV, tốc độ phân cực thay đổi từ 50, 100, 200mV/s). Kết quả thu được trong bảng 2

Bảng 2. Sự thay đổi thế đỉnh pic và cường độ dòng vào tốc độ phân cực đường von-ampe vòng

		50mV/s		100mV/s		200mV/s	
		Ep(mV)	ip	Ep(mV)	ip	Ep(mV)	ip
a	Catot	-591	496.6nA	-591	631.1nA	-588	715.2nA
	Anot	-533	35.7nA	-534	36.2nA	-536	35.4nA
b	Catot	-723	10.627μA	-721	4.992μA	-720	4.436μA
	Anot						



a



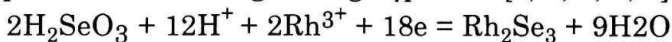
b

Trên đường Von-Ampe vòng chúng ta nhận thấy

Trường hợp không có Rh(III): Khi phân cực theo chiều catot, xuất hiện một pic ở $-0.591V$, thế đỉnh pic ít bị dịch chuyển khi thay đổi tốc độ phân cực; giá trị cường độ dòng giảm dần trong các vòng quét tiếp sau. Khi phân cực ngược lại theo chiều anot, xuất hiện một pic có cường độ rất nhỏ ở $-0,533V$. Tín hiệu thấp trong vòng quét theo chiều anot có thể giải thích do H_2Se tạo thành do phản ứng khử của H_2SeO_3 qua $Se(Hg)$ khuếch tán nhanh ra khỏi bề mặt điện cực.

Trường hợp có Rh(III): Khi phân cực theo chiều catot, pic bị dịch chuyển về phía âm hơn trường hợp không có $Rh(III)$, $E_p = -0.723V$, giá trị cường độ dòng rất lớn (giá trị cường độ dòng tăng khoảng 400 lần (tốc độ phân cực $50mV/s$)).

Khi có mặt $Rh(III)$, quá trình kết tủa trong giai đoạn làm giàu có liên quan đến quá trình khử của $Se(IV)$ đến $Se(-II)$, theo cách tương tự với quá trình khử trong trường hợp có Cu [1, 2, 4, 8, 9]:



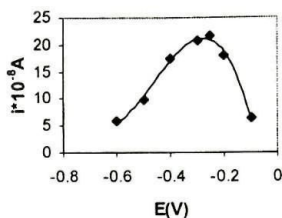
Trong giai đoạn hoà tan:



Pic hoà tan ở $-0.723V$ được sử dụng trong các khảo sát tối ưu hoá điều kiện phân tích $Se(IV)$.

2. Ảnh hưởng của thế điện phân

Sự phụ thuộc cường độ dòng pic hoà tan vào thế điện phân được khảo sát với dung dịch có thành phần: $M HCl 10^{-2}$, $4ppm Rh(III)$ và



Hình 1. Ảnh hưởng của thế điện phân

nồng độ Se(IV) là 0,1ppb. Thay đổi thế điện phân từ -0,05V đến -0,5V. Cường độ dòng pic hoà tan tăng nhanh khi thế thay đổi từ -0,05 đến -0,25 V và sau đó giảm với các thế điện phân âm hơn. Thế điện phân là -0,25V được sử dụng cho các kho sắt tiếp sau.

3. Ảnh hưởng của pH và nồng độ Rh(III)

Khảo sát ảnh hưởng đồng thời của nồng độ Rh(III) và pH đến pic hoà tan của Se(IV) với dung dịch có nồng độ Se(IV) là 0.3ppb. Thay đổi pH từ 1 đến 3.5 (nên HCl và H₂SO₄ 0.05M sau đó chỉnh bằng dung dịch NaOH). Kết quả được tổng kết trong bảng 3 và bảng 4

Bảng 3. Sự phụ thuộc cường độ dòng vào pH và nồng độ Rh(III) (nên HCl)

pH	i · 10 ⁻⁸ (A)					
	0ppmRh	1ppmRh	2ppmRh	4ppmRh	6ppmRh	8ppmRh
1.08	Không xuất hiện pic	36.4	47.2	74.3	68.3	59.4
1.50		57.1	80.3	63.5		
1.80		50.1	65.2	52.5		
2.25		20.4	29.3	30.5	30.7	28.1
2.50		20.8	19.7	15.6		
2.88		9.79	17.7	14.4	11.3	11.0
3.16			13.9		9.6	
3.50		3.13	8.01	4.7	2.1	

Từ kết quả ở bảng 3 và bảng 4 chúng tôi nhận thấy, trong khoảng pH khảo sát, khi tăng nồng độ Rh(III) cường độ dòng tăng, tùy thuộc vào pH, tới một ngưỡng nồng độ Rh(III) thì cường độ dòng sẽ giảm. Với mỗi khoảng nồng độ Se(IV) xác định sẽ có một khoảng nồng độ Rh(III) thích hợp, tỷ lệ tương ứng với nồng độ Se.

Bảng 4. Sự phụ thuộc cường độ dòng vào pH và nồng độ Rh(III) (nền H₂SO₄)

pH	i.10 ⁻⁸ (A)						
	0ppmRh	1ppmRh	2ppmRh	4ppmRh	6ppmRh	8ppmRh	10ppmRh
1.01	Không xuất hiện pic	65.7	70.0	150.0	170.0	14.4	12.4
1.2		47.0	70.0	100	100.0	92.3	83.0
1.48		39.9	68.7	81.4	67.0	57.4	
1.8		31.3	56.3	61.0	53.0	42.2	38.2
2		9.9	26.4	48.0	37.4	31.0	32.7
2.25		20.2	35.1	42.5	30.1	23.5	23.0
2.65		11.5	22.2	23.0	16.2	13.3	12.9
3.06		6.9	11.6	9.6			

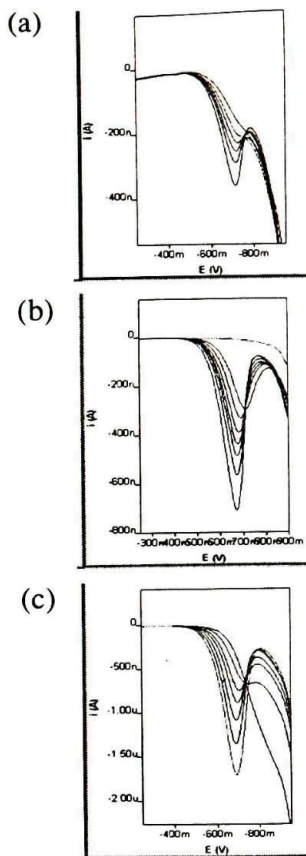
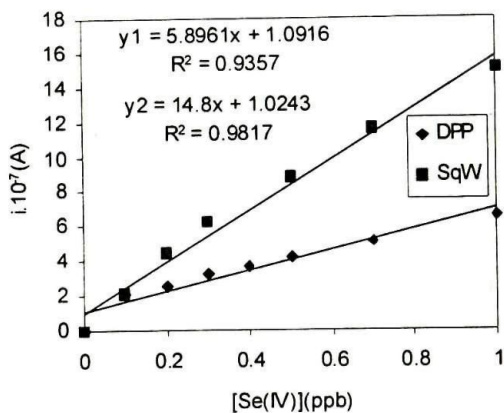
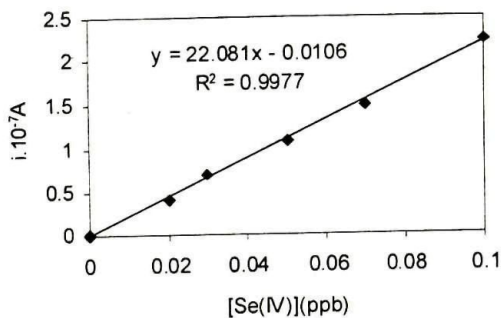
Mặc dù giá trị cường độ dòng trong nền axit H₂SO₄ cao hơn so với cường độ dòng ghi được trong nền HCl, nền axit HCl được lựa chọn vì nền này thường được sử dụng để khử Se(VI) về Se(IV) trong quá trình chuẩn bị mẫu.

4. Khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện

Đường chuẩn xác định Se được xây dựng trong hai khoảng nồng độ: 0,1-1,0ppb; và 0,1-1,0ppb Se(IV). Các điều kiện như sau:

Nồng độ từ 0 đến 0,1ppb (a): dung dịch đo có thành phần 400ppb Rh(III), HCl 10⁻²M, ghi đường hoà tan theo kỹ thuật sóng vuông (SqW) thế điện phân -0.25V, bước thế 0,006V, biên độ xung 50mV, tần số 16.7Hz, tốc độ quét thế 100mV/s

Nồng độ từ 0,1 đến 1,0ppb (b và c): dung dịch đo có thành phần HCl 10⁻²M và 4ppm Rh(III), chế độ đo xung vi phân (DPP) (b) (thế điện phân -0.25V, bước thế 0.006V, biên độ xung 50mV, thời gian tồn tại xung 0,04s, tốc độ quét thế 15mV/s) và SqW(các thông số như trong a).



Hình 2. Đường chuẩn và pic đường chuẩn xác định Se(IV)

5. Độ lặp lại và giới hạn phát hiện

Độ lặp lại:

Độ lặp lại của phép đo được đánh giá qua hệ số biến động, ghi đường von-ampe hoà tan của dung dịch Se(IV) 0,05ppb 10 lần với các điều kiện đo như trong mục 4. Kết quả được đưa ra ở bảng 5

Bảng 5. Độ lặp lại của phép đo

Lần đo	1	2	3	4	5	6	7	8	19	10
$i.10^{-8}(A)$	10,8	10,6	11,0	10,9	10,9	11,2	11,1	10,9	10,9	11,0

Giá trị trung bình cường độ dòng qua các lần đo là: $i_{tb} = 10,93 \cdot 10^{-8} (A)$

Độ lệch chuẩn:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(N - 1)}} = 0.1636 \quad (\text{trong đó } N \text{ là số lần đo})$$

Hệ số biến động (hay độ lệch chuẩn tương đối):

$$V = \frac{S}{i_{tb}} 100\% = 1.49\%$$

Giới hạn phát hiện

Chúng tôi tính giới hạn phát hiện bằng cách đo lặp lại 10 lần đối với dung dịch Se(IV) 0,05ppb với các điều kiện như trong mục 4. Xác định giới hạn phát hiện theo quy tắc 3σ ,

$$GPH = \frac{3 S_b C}{X} = 0.0022 \quad ppb$$

6. Các yếu tố ảnh hưởng và cách loại trừ

Đã khảo sát ảnh hưởng của một số ion kim loại thường có mặt trong tự nhiên: Fe^{3+} , Cu^{2+} , một số ion có tính chất tương tự Se: Te(IV), một số ion quý hiếm như Pd(II), Au(III) đến phép xác định Se, dung dịch đo có thành phần 1ppb Se(IV) + 4ppm Rh(III) + HCl $10^{-2}M$, kết quả thu được trong bảng 6.

Bảng 6. Tổng kết các yếu tố ảnh hưởng

Ion	Tỷ lệ nồng độ	% ảnh hưởng	Ion	Tỷ lệ nồng độ	% ảnh hưởng	Ion	Tỷ lệ nồng độ	% ảnh hưởng
Fe^{3+}	10	-2.5	Te(IV)	1	Pic mất cân đối Mất pic	Au^{3+}	10	+1.9
	200	-22.0		1000			+44.4 (pic mất cân đối)	
	500	-44.8						
Cu^{2+}	10	-2.4				Pd^{2+}	10	+6.1
	1000	-38.4			1000		124.3	
	20000	Mất pic						

Qua khảo sát chúng ta nhận thấy Fe(III) và Cu(II) có ảnh hưởng đến phép xác định chỉ khi nồng độ lớn; Te(IV) có ảnh hưởng mạnh rất rõ rệt khi nồng độ chỉ bằng nồng độ Se(IV); Pd²⁺ và Au³⁺ có ảnh hưởng làm tăng cường độ dòng, tuy nhiên cùng với sự tăng cường độ dòng là sự mất cân đối và doãng pic. Ảnh hưởng của Cu và Fe được loại trừ hoàn toàn bằng cách tách qua cột nhựa chelex 100 ở pH từ 6-7, các ion kim loại sẽ bị giữ trên cột còn Se(IV) sẽ được ra ngoài. Ảnh hưởng của Te được loại trừ bằng cách tách qua cột nhựa cationit axit mạnh Dowex 50 hay IR120 trong môi trường axit loãng (0,02-0,03M), khi đó Se(IV) cũng được giải hấp ra ngoài, còn Te(IV) sẽ bị giữ trên cột (chi tiết về các điều kiện tách Se(IV) và Te(IV) được trình bày trong [12]).

Bảng 7. Ảnh hưởng của pH đến khả năng thu hồi Se(IV) trên nhựa chelex 100

pH	3,94	4,52	5,32	6,1	6,45	7,1	7,64	8,1
H(%)	50	40	73	80	92	100	77	70

7. Áp dụng phân tích mẫu thực tế

Với các điều kiện tối ưu trong mục (4), chúng tôi xác định hàm lượng selen trong một số mẫu rau ở ngoại thành Hà nội. Quy trình phân tích như sau:

Mẫu rau lấy phần ăn được, rửa sạch bằng nước cất 1 lần, tráng bằng nước cất 2 lần, sấy khô ở 60-65°C đến khô, xay mịn được bột rau.

Xác định hiệu suất thu hồi:

Để đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích, chúng tôi xác định hiệu suất thu hồi của phương pháp. Quy trình được tiến hành như sau: Cân 0.3 g mẫu (có hàm lượng Se dưới giới hạn phát hiện) vào bình nón 100ml chịu nhiệt, thêm một lượng Se(IV) chính xác sao cho nồng độ dung dịch cuối cùng sau khi định mức 25ml là 0,4ppb, ngâm bằng axit 5ml HNO₃ qua đêm. Đun cách cát (đậy bình nón bằng phễu lọc có đuôi dài để tránh bắn mẫu), thêm dần axit HNO₃, trong quá trình đun thêm từ từ HNO₃ (tránh để khô mẫu). Nếu mẫu chưa trắng, thêm vài giọt HNO₃+H₂O₂. Tiếp tục đun cho đến khi thu được muối ẩm trắng. Hoà tan bằng 5ml HCl 4M, đun nhẹ để khử Se(VI) về Se(IV)

trong khoảng 20 phút. Định mức đến 25ml (tách loại các ion ảnh hưởng nếu cần) và ghi đường Von-Ampe hoà tan và xác định nồng độ (C_x) bằng phương pháp thêm tiêu chuẩn. Làm lặp lại 3 lần lấy kết quả trung bình. Hiệu suất thu hồi của phương pháp được tính:

$$H(\%) = \frac{C_x}{0.4} * 100\% = \frac{0.37}{0.4} * 100\% = 92.5\%$$

Xác định hàm lượng Se trong mẫu thực tế

Quy trình phân tích tương tự như trong phần xác định hiệu suất thu hồi. Trong bảng là kết quả hàm lượng Se trong một số mẫu rau củ.

Bảng 8. Kết quả phân tích hàm lượng Se trong một số mẫu rau củ

Tên mẫu	Vị trí lấy mẫu	Thời gian lấy mẫu	g/kg khô	g/kg ướt
Cải bắp	Đặng Xá-Gia Lâm	8/12/2002	37,50±2,68	2,14±0,19
Cải bắp	Mai Dịch- Cầu Giấy	5/1/2003	67,50±3,66	2,88±0,19
Cải bắp	Châu quỳ-Gia Lâm	8/1/2003	42,33±2,99	2,18±0,19
Cải bắp	Liên Phương- Thường Tín	22/12/2002	902.503±9,66	55.05±2,96
Cải bẹ	Song Phương - Hoài Đức	22/12/2002	135,83±6,09	6,63±0,36
Cải tầu	Kim Lũ - Sóc Sơn	10/12/2002	999,17±26,47	57,05±1,85
Cải bắp	Song Phương - Hoài Đức	22/12/2002	45,00±4,06	2,88±0,32
Cải xanh	Yên Thường - Gia Lâm	8/12/2002	15,83±2,30	0,85±0,40
Cải bẹ	Liên Phương- Thường Tín	22/12/2002	1266,67±33,40	60,17±1,99
Cải canh	Phú Diên- Từ Liêm	5/01/2003	199,70±11,20	11,40±0,60
Củ cải	Văn Đức - Gia Lâm	8/12/2002	165,30±10,00	7,40±0,40
Xúp lơ Xanh	Văn Đức - Gia Lâm	8/12/2002	392,30±7,60	37,50±0,70
Kính giới	Yên Thường - Gia Lâm	8/12/2002	344,17±12,46	24,19±1,07
Xà lách	Văn Nội - Đông Anh	10/12/2002	127,50±4,87	6,89±0,32
Cà rốt	Từ Liêm - Tây Hồ	5/01/2003	6,67±0,54	0,64±0,06
Cà rốt	Văn Đức - Gia Lâm	8/12/2002	—	—
Khoai tây	Đông Xuân - Sóc Sơn	10/12/2002	—	—
Tỏi tây	Văn Nội - Đông Anh	10/12/2002	—	—

(-): Nhỏ hơn giới hạn phát hiện

KẾT LUẬN

Trong bài báo này đã tóm tắt các kết quả thu được khi xác định lượng vết Se(IV) bằng phương pháp Von-Ampe hoà tan catot khi có mặt Rh(III). Phương pháp dựa trên quá trình làm giàu Rh_2Se_3 trên điện cực giọt Hg. Điều kiện tối ưu của phương pháp là pH từ 1.0 đến 1.8 (nồng độ HCl 10^{-2} M), 400ppb – 4ppmRh(III) tùy thuộc vào nồng độ Se(IV), thế điện phân là -0.25V (vs.Ag/AgCl). Giới hạn phát hiện tính theo quy tắc 3 là 2.2ppb Se(IV) (thời gian điện phân là 2 phút) được tính từ độ lệch chuẩn khi đo lặp lại dung dịch 0,05ppb Se(IV). Ảnh hưởng của một số ion kim loại được nghiên cứu và loại trừ bằng cách sử dụng nhựa trao đổi ion. Phương pháp đã được ứng dụng để xác định hàm lượng Se trong một số mẫu rau ở ngoại thành Hà nội

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G.Mattson, L Nyholm, et al. J.Electroanal. Chem., 347 (1993) 303
2. C.M.G.Van den Berg, S.H. Khan, Analytica Chimica Acta, 231 (1990) 221
3. F.Quentel, C.Elleouet, Electroanalysis 11 (1999)47
4. M. Zelic, M. Branica, Electroanalysis 2 (1990) 455
5. K. McLaughlin, J.R.Barreira Rodriguez, A.C.Garcia, et al., Electroanalysis 5 (1993) 455
6. D.W.Bryce, A.Izquierdo, M.D.Luque de Castro, Fres.J.Anal.Chem. 351 (1995) 433
7. P.V.A.Prasad, J. Arunachalam, S.Gangadharan, Electroanalysis 6 (1994) 589
8. P.Papoff, F.Bocci, N.F.Lanca, Microchem.J. 59 (1998) 50
9. Ishiyama, T. Tanaka, Anal.Chem. 68 (1996) 3789
10. O.Lewander, Am.Diet.Assoc., 91, 1991, 1572
11. Trần Chương Huyền, Lê Thị Hương Giang, Hoàng Tuệ Trang (Bài gửi đăng tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học)