

# XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI SẮT VÀ ĐỒNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN TRÊN ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH HỮU CƠ

• ThS. Hồ Sỹ Linh(\*)

## Tóm tắt

Phương pháp mới xác định đồng thời sắt và đồng trên điện cực biến tính hữu cơ cho kết quả tốt. Phép đo von-ampe được tiến hành ở các điều kiện tối ưu: dung dịch nền EDTA 0,02M; pH = 3 – 4; thế điện phân làm giàu -1,0V; thời gian điện phân làm giàu 30s. Khoảng xác định sắt trong nước là 0,5 – 60 mg/l và của đồng là 0,03 - 40 mg/l.

Từ khoá: von-ampe hoà tan, sắt, đồng, điện cực biến tính.

## 1. Đặt vấn đề

Sắt và đồng là các nguyên tố được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như luyện kim, thực phẩm, dược phẩm,... Chúng là các nguyên tố vi lượng không thể thiếu trong cấu tạo cũng như trong quá trình sinh hoá của động thực vật. Sự có mặt của đồng giúp cho quá trình hấp thụ, giải phóng sắt dễ dàng hơn. Vì vậy đồng rất hữu ích cho các bệnh nhân thiếu máu, suy dinh dưỡng. Nhu cầu hàng ngày của người khỏe mạnh là 11-30 mg sắt và 1,5-3,0 mg đồng [4].

Có nhiều phương pháp để xác định sắt và đồng như phương pháp thể tích, phương pháp hấp thụ nguyên tử (AAS), phương pháp trắc quang, phương pháp von-ampe hòa tan (SV),... [2], [3], [4], [5]. Phương pháp SV có độ lặp lại cao, độ chính xác và độ nhạy đạt yêu cầu phân tích, đặc biệt chi phí thiết bị thấp nên phù hợp với điều kiện của các phòng thí nghiệm ở nước ta.

Hiện nay phương pháp SV chủ yếu sử dụng các điện cực thủy ngân (HMDE, SMDE, MFE) và điện cực kim loại dạng dây hoặc khối (Au, Ag, Pt, Bi,...). Việc tìm kiếm các điện cực mới, cũng như nghiên cứu các đặc điểm của chúng là một hướng phát triển mới, trong đó người ta quan tâm đến việc sử dụng các điện cực biến tính, đặc biệt là biến tính điện cực bằng chất hữu cơ. Theo [3] cho thấy các muối aryl diazoni tosylat có hiệu ứng biến tính điện cực tốt, có tính ổn định cao, dễ hòa tan trong nước.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Thiết bị, hóa chất

- Các phép đo được thực hiện trên máy phân tích STA-1 của Liên bang Nga (LB Nga). Hệ 2

điện cực: Điện cực so sánh Ag/AgCl (KCl 1M), điện cực làm việc màng nano Au trên nền than chì (AuFE) biến tính với muối aryl diazoni tosylat:  $ArN_2^+OTs^-$ ,...

- Các hóa chất khác: Các muối aryl diazoni tosylat, muối dinatri của axit etylen diamine tetraaxetic -  $Na_2H_2Y$  (EDTA),  $FeCl_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $H_2O_2$ , HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,...

## 2.2. Tiến hành phân tích

### a. Phân huỷ mẫu

Lấy 2-10 ml mẫu nước cho vào bình tam giác dung tích 25 ml. Thêm 2-5 ml  $HNO_3$  đặc, 1-2 ml  $H_2O_2$  30% và khoảng 0,5-1,0g tinh thể  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Cô cạn trên bếp điện ở nhiệt độ 120-130°C đến cạn. Lặp lại 3-4 lần. Tiếp theo đem nung mẫu ở 450-500°C trong 30 phút. Để nguội, hòa tan mẫu bằng 1-2 ml dung dịch HCl 1M, đun nóng nhẹ đến khi tan hoàn toàn.

### b. Tiến trình phân tích

Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu chứa nền EDTA 0,02M, điều chỉnh pH đến pH = 3-4, rồi cho vào bình điện phân 2 điện cực: điện cực làm việc MAuFE kiểu *ex situ* (hoặc *in situ*), điện cực so sánh Ag/AgCl. Sau đó, tiến hành làm giàu bằng cách điện phân làm giàu lên bề mặt điện cực kiểu *ex situ* (hoặc *in situ*). Ghi đường von-ampe hoà tan và xác định  $E_p$ ,  $I_p$  đều được thực hiện tự động trên máy phân tích von-ampe STA (LB Nga) được điều khiển thông qua máy vi tính.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan

#### 3.1.1. Khảo sát các thông số đo

(\*) Khoa Sư phạm Hóa - Sinh - Kỹ thuật Nông nghiệp, Trường Đại học Đồng Tháp.

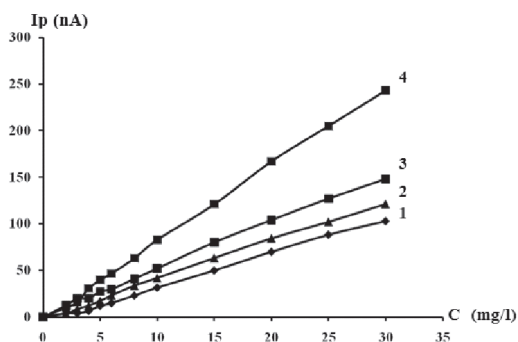
Qua khảo sát sơ bộ, chúng tôi cố định các điều kiện thí nghiệm ban đầu cho các nghiên cứu tiếp theo như Bảng 1.

TT	Thông số đo	Giá trị
1	Nồng độ dung dịch nền EDTA, $C_{\text{nền}}$ (M)	0,02
2	pH	3-4
3	Thế điện phân làm giàu, $E_{\text{dep}}$ (V)	-1,0
4	Thời gian điện phân làm giàu, $t_{\text{dep}}$ (s)	30
5	Khoảng thế khảo sát, $E_{\text{range}}$ (V) (thế đầu – thế cuối)	-0,6 ÷ 0,6

**Bảng 1. Các thông số đo tối ưu trong phân tích sắt và đồng**

### 3.1.2. Khảo sát các điều kiện biến tính điện cực

Chúng tôi đã nghiên cứu 2 kiểu điện cực làm việc (*in situ* và *ex situ*) và biến tính với các muối aryl diazoni tosylat khác nhau trong dung dịch nền EDTA 0,02M. Kết quả cho thấy kiểu điện cực *ex situ* cho độ nhạy cao hơn và phạm vi xác định rộng hơn.



**Hình 1. Sự phụ thuộc  $I_p$  vào nồng độ sắt và đồng trên các loại điện cực khác nhau**

1- AuFE; 2- MAuFE – COOH; 3- MAuFE – NO<sub>2</sub>; 4- MAuFE – NH<sub>2</sub>.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tín hiệu hòa tan  $I_p$  khi biến tính điện cực với các muối aryl diazo tosylat ArN<sub>2</sub><sup>+</sup>OTs<sup>-</sup> khác nhau trên nền EDTA 0,02M thu được độ nhạy tốt nhất khi biến tính với muối p-NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>OTs<sup>-</sup> 0,1mM và thời gian biến tính là 3-5s.

### 3.1.3. Khảo sát các nguyên tố ảnh hưởng

Ảnh hưởng của các chất cản trở đến tín hiệu hòa tan của sắt và đồng được đánh giá qua độ sai lệch của dòng đỉnh hòa tan ( $\Delta I_p$ ) khi có mặt chất cản trở so với khi không có mặt chất cản trở, được

tính theo công thức:  $\Delta I_p = |I_p - I_p^0| / I_p^0 \cdot 100\%$ . Trong đó  $I_p^0$ ,  $I_p$  lần lượt là dòng đỉnh hòa tan của sắt và đồng khi không có chất cản trở và khi có chất cản trở.

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của các ion Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II) và As(III). Kết quả cho thấy các ion trên không ảnh hưởng đến phép đo, dòng  $I_p$  của các nguyên tố hầu như không thay đổi, kể cả trong khi nồng độ của chúng vượt quá giới hạn gây ảnh hưởng môi trường.

## 3.2. Xác định hàm lượng sắt và đồng trong một số đối tượng

### 3.2.1. Kiểm tra phương pháp phân tích

Để khẳng định về khả năng áp dụng của phương pháp phân tích vào việc xác định sắt và đồng trong các mẫu thực tế, cần phải kiểm tra phương pháp phân tích thông qua độ lặp lại và độ đúng của nó.

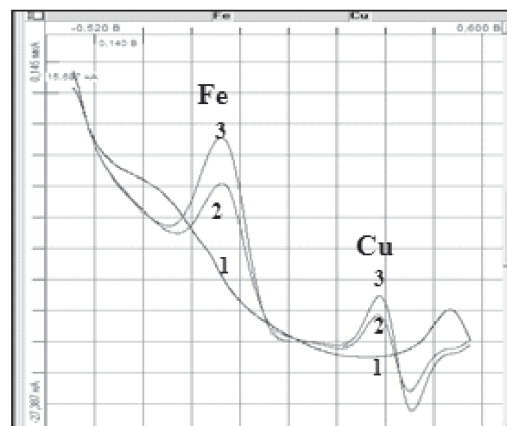
Độ lặp lại của phương pháp đã được đánh giá bằng việc phân tích dung dịch chứa Fe(III) 1,0 mg/l và Cu(II) 1,0 mg/l. Độ lệch chuẩn tương đối của 20 phép phân tích không vượt quá 1% và hệ số biến động không lớn hơn 5%.

### 3.2.2. Phân tích hàm lượng sắt và đồng trong một số đối tượng

Ý nghĩa thực tiễn của phương pháp được áp dụng xác định hàm lượng sắt và đồng trong một số đối tượng ở thành phố Tomsk, LB Nga. Kết quả được trình bày ở Bảng 2 và Hình 2.

**Bảng 2. Các kết quả xác hàm lượng sắt và đồng trong nước (P = 0,95; n = 3)**

Mẫu nước phân tích	Fe (mg/l)	Cu (mg/l)
Nước đầm Arkadevskaya	2,2 ± 0,4	KPH
Nước sông Gavrilovka	2,5 ± 0,3	KPH
Nước hồ Beloye (hồ Trắng)	1,7 ± 0,2	KPH

**Hình 2. Đường hòa tan xác định sắt và đồng trên MAuFE-NH<sub>2</sub> ở các điều kiện tối ưu**

(1) Dung dịch nền; (2) Dung dịch phân tích; (3) Dung dịch thêm chuẩn.

#### 4. Kết luận

- Nghiên cứu thành công việc xác định đồng thời sắt và đồng ở cùng các điều kiện phân tích trên điện cực biến tính với muối aryl diazoni tosylat. Phương pháp này có ưu điểm là không dùng thủy ngân nên làm giảm được sự ô nhiễm.

- Đã xây dựng được quy trình phân tích hàm lượng Fe(III) và Cu(II) trong nước bằng phương pháp von-ampe hòa tan với giới hạn phát hiện thấp, độ nhạy và độ đúng tốt./.

#### Tài liệu tham khảo

- [1]. A. Babaei, M. Babazadeh, E. Shams (2007), "Simultaneous Determination of Iron, Copper, and Cadmium by Adsorptive Stripping Voltammetry in the Presence of Thymolphthalexone", *Electroanalysis*, 19(9), p. 978-985.
- [2]. P. W. Beaupr, W. J. Holland (1983). "The Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron and Copper with Disodium 3-Hydroxy-4-[(6-methyl-2-pyridyl) azo]-2,7-naphthalenedisulfonate N-Oxide", *Mikrochim. Acta [Wien]*, (III), p. 71-75.
- [3]. Слепченко Г.Б., Мартынюк О.А. и др (2009), "Новые возможности Вольтамперометрическое определение водорастворимых витаминов и флавоноидов на модифицированных тозилатными солями арилдiazония графитовых электродах", *Завод. лаб.*, 75 (12), p. 11-14.
- [4]. Phạm Luận (1999), *Vai trò của muối khoáng và các nguyên tố vi lượng đối với sự sống của con người*, NXB Đại học KHTN-ĐHQG Hà Nội.
- [5]. S. Luterotti, T. V. Kordic, S. Dodig (2011), "Simultaneous determination of iron and copper in children's sera by FAAS", *Acta Pharm.*, (61), p. 93-102.
- [6]. A. A. Schilt, P. J. Taylor (197), "Simultaneous Determination of Iron and Copper by a New Spectrophotometric Method", *Anal. Chem.*, 42(2), p. 220-224.

#### STRIPPING VOLTAMMETRY FOR THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF IRON AND COPPER IN WATER ON ORGANO-MODIFIED ELECTRODES

##### Summary

The new method worked well to simultaneously determine iron and copper in samples on organo-modified electrodes. The optimal voltammetry was established: EDTA concentration 0.02M; pH = 3-4; deposition potential - 1,0V; deposition time 30s. The determining range of iron in water was 0.05 - 60 mg/l, and copper 0.03 - 40 mg/l.

Keywords: stripping voltammetry, iron, copper, modified electrode.