NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN PHÂN TÍCH DẠNG SELEN HỮU CƠ DIMETYL DISELENUA

Lê Thị Duyên[2,] *, Lê Đức Liêm[2], Lê Lan Anh[1]

[1]*Viện Hóa học, Viện KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

[2]*Trường Đại học Mỏ - Địa chất Hà Nội*

[*]Email*: lethiduyenmdc@yahoo.com*

Đến Tòa soạn: 20/3/2012; Chấp nhận đăng: 21/12/2012

TÓM TẮT

Nghiên cứu áp dụng phương pháp Von-Ampe hòa tan với điện cực giọt thủy ngân treo để phân tích dạng selen hữu cơ DMDSe. Thế đỉnh pic khử của DMDSe trong nền điện li 0,06 M HCl; 0,2 M $LiClO_4$ /CH_2Cl_2 + C_2H_5OH so với điện cực so sánh Ag/AgCl là -288 mV. Đã tìm được những điều kiện tối ưu của phương pháp Von-Ampe hòa tan (như nền điện li, thế điện phân, thời gian điện phân v.v.) trên cơ sở đó xác định được giới hạn phát hiện DMDSe là 0,195 ppb ở thế điện phân -80 mV và thời gian điện phân là 90 giây.

Từ khóa: dạng selen hữu cơ, hoạt tính điện hóa, dimetyl diselenua, phương pháp Von-ampe hòa tan.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phụ thuộc vào hàm lượng và dạng tồn tại, selen (Se) vừa là nguyên tố vi lượng cần thiết cho cơ thể người, vừa là độc tố môi trường có độc tính cao [1]. Theo khuyến cáo, lượng selen có thể đưa vào cơ thể người hàng ngày nằm trong khoảng 50 - 200 µg/ngày [1].

Selen hoạt động như một nguyên tố vi lượng khi tham gia vào enzym bảo vệ tế bào và màng lipid của tế bào chống lại các tác nhân ôxy hóa, tham gia xúc tác trong phản ứng chuyển hóa thứ cấp, ức chế các gốc tự do sinh ra từ quá trình peroxit hóa lipit và cũng ức chế khả năng gây độc của các kim loại nặng: Pb, As, Cd và Sn [2]. Có nhiều phương pháp phân tích công cụ hiện đại đã được nghiên cứu ứng dụng để phân tích hàm lượng selen tổng như kích hoạt nơtron (NAA), quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), quang phổ phát xạ nguyên tử plasma (ICP-AES) [3, 4], và để phân tích dạng selen như phương pháp sắc kí lỏng (LC) với các detecto quang phổ UV, quang phổ hấp thụ nguyên tử kĩ thuật hydrua hóa (HG-AAS), huỳnh quang nguyên tử kĩ thuật hydrua hóa (HG-AFS) [5, 6]. Trong khi phương pháp Von-Ampe hòa tan là một phương pháp có độ nhậy và chọn lọc cao, giá thành phân tích thấp cũng có khả năng phân tích tổng và dạng của Se [7, 8, 9]. Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu các điều kiện phân tích dimetyl diselenua (DMDSe), một trong những dạng hữu cơ của selen có hoạt tính điện hóa [10] trong môi trường hỗn hợp dung môi chiết CH_2Cl_2 và etanol.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và dụng cụ

Máy phân tích cực phổ đa chức năng 797 VA computrace do hãng Metrohm (Thụy Sỹ) sản xuất. Máy cất nước siêu sạch UHQ – ELGA của Anh. Cân phân tích chính xác đến 0,01 mg.

Bình định mức, cốc thủy tinh, pipet các loại, phễu chiết được làm bằng teflon hoặc thủy tinh thạch anh v.v..

2.2. Hoá chất

Dung dịch gốc dimetyl diselenua 1000mg/l được pha từ dimetyl diselenua 98 % của hãng Sigma bằng dung môi etanol (Merck). Dung dịch $LiClO_4$ đặc được pha từ $LiClO_4.3H_2O$ (Sigma-Aldrich) trong dung môi etanol (Merck).

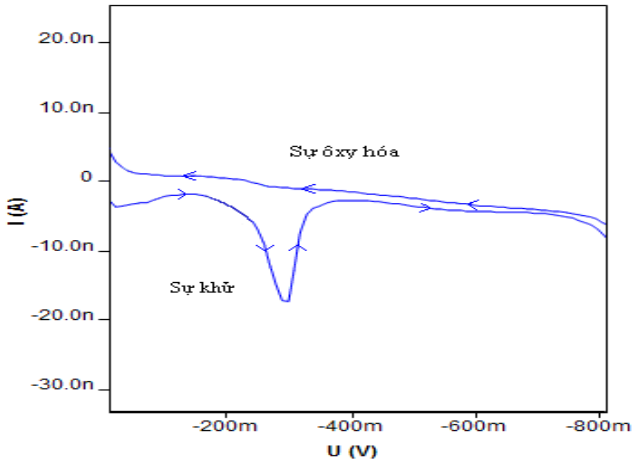
Các dung dịch làm việc dimetyl diselenua, $LiClO_4$ được pha loãng từ dung dịch gốc bằng dung môi etanol, dung dịch axit HCl được pha từ HCl siêu tinh khiết của Merck bằng nước cất siêu sạch.

Chuẩn bị dung dịch đo: lấy 50µl dung dịch DMDSe 10^{-3} g/l vào bình định mức 10ml, thêm vào 5 ml CH_2Cl_2, tiếp tục thêm dung dịch HCl và $LiClO_4$/etanol, sau đó định mức bằng etanol đến vạch và làm lạnh hỗn hợp về 6 ^oC.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất điện hóa của dimetyl diselenua

Chúng tôi đã tiến hành ghi các đường Von-Ampe vòng của DMDSe trong nền CH_2Cl_2/C_2H_5OH (1/1) + HCl 0,06M + $LiClO_4$ 0,2M ở khoảng thế từ 0,00 V đến -1,00 V. Kết quả thu được cho thấy, khi quét thế tuần hoàn từ 0,00V đến -1,00V thì nhận thấy pic khử của DMDSe ở -288 mV (hình 1) và ở chiều ngược lại khi quét thế từ -1,00 đến 0,00 V không xuất hiện pic ôxy hóa nào của hợp chất. Điều đó chứng tỏ đây là quá trình ôxy hóa khử bất thuận nghịch.



Hình 1. Đường cong dòng thế tuần hoàn (CV) của 0,05 mg/l DMDSe trong nền CH_2Cl_2/C_2H_5OH (1/1) + HCl 0,06 M + $LiClO_4$ 0,2 M
Tốc độ quét thế 50 mV/s.

3.2. Nghiên cứu khảo sát nồng độ nền điện li

3.2.1. HCl

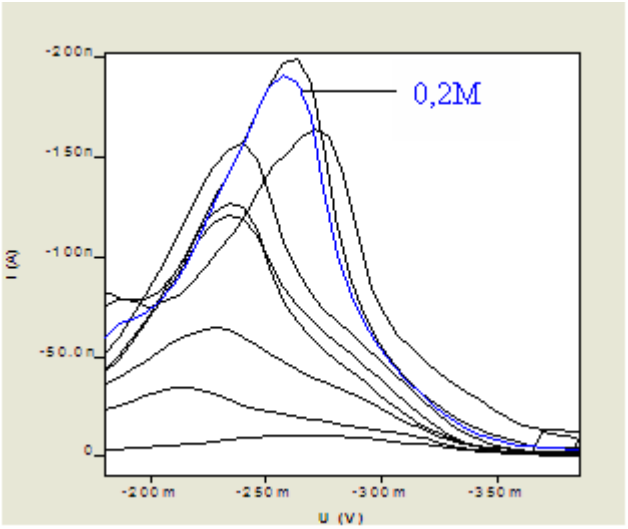
Mặc dù trong nền điện li nước, Se(IV) và DMDSe đều hoạt động điện hóa, nhưng khi ghi đo đường Von-Ampe hòa tan xác định đồng thời thì chúng ảnh hưởng lẫn nhau [10]. Hơn nữa những ion kim loại nặng khác như Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} có mặt trong dung dịch cũng ảnh hưởng đến pic Von-Ampe hòa tan của DMDSe [10]. Do vậy để loại trừ ảnh hưởng của các nguyên tố đi kèm khi xác định dạng DMDSe trong mẫu phân tích, chúng tôi phải tiến hành chiết mẫu với CH_2Cl_2 [8]. Để đạt kết quả ghi đo mẫu tối ưu, chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng nồng độ HCl từ 0,01 M đến 0,15 M trong môi trường CH_2Cl_2 + C_2H_5OH và $LiClO_4$. Các điều kiện ghi đo được tiến hành như trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số đo khảo sát nồng độ HCl tối ưu.

Điện cực làm việc		HMDE	Thế điện phân	-50 mV
Chế độ đo		DP	Thời gian điện phân	90 s
Kích thước giọt		4	Thời gian cân bằng	15 s
Tốc độ khuấy (vòng/phút)		2000	Biên độ xung	0,05 V
Thời gian sục khí N_2		100 s	Thời gian đặt xung	0,02 s
Dimetyl diselenua		5 ppb	Tốc độ quét thế	0,015 V/s
Nền	$LiClO_4$	0,2 M	Khoảng thế quét	(-0,17 ÷ -0,38) V
	CH_2Cl_2+C_2H_5OH	1/1		

Kết quả nghiên cứu cho thấy, nồng độ HCl **0,06 M** là thích hợp nhất.

3.2.2. $LiClO_4$



Hình 2. Đường cong DPCSV của DMDSe khi thay đổi nồng độ $LiClO_4$.

Để có nền điện li dẫn điện tốt và có khoảng thế làm việc rộng, ngoài HCl chúng tôi còn đã nghiên cứu thêm $LiClO_4$; khảo sát ảnh hưởng của nồng độ $LiClO_4$ thêm vào đến quá trình ghi đo đường Von-Ampe hòa tan của DMDSe. Các điều kiện ghi đo: HCl 0,06 M, các thông số khác như trong bảng 1. Các đường Von-Ampe hòa tan ghi đo được của DMDSe khi thay đổi nồng độ $LiClO_4$ trong khoảng 0,0 M ÷ 0,3 M được cho lại trong hình 2.

Khi tăng dần nồng độ nền $LiClO_4$ thì chiều cao pic tăng dần, đến 0,25 M thì đạt giá trị lớn nhất, sau đó lại giảm dần, thế đỉnh của pic cũng dịch chuyển về phía âm hơn. Tuy nhiên, để thu được I_p cao, pic cân đối, chúng tôi chọn nồng độ $LiClO_4$ tối ưu là **0,2 M** trong những phép ghi đo tiếp theo.

3.3. Nghiên cứu, khảo sát các thông số kĩ thuật ghi đo

Để ghi đo được những phổ Von-Ampe hòa tan rõ nét và cân đối nhằm phân tích chính xác dạng dimetyl diselenua, chúng tôi đã tiến hành khảo sát 9 thông số sau: thế điện phân làm giàu; thời gian điện phân làm giàu; tốc độ quét thế; biên độ xung; thời gian đặt xung; tốc độ khuấy dung dịch; kích thước giọt thủy ngân; thời gian cân bằng (thời gian nghỉ) và thời gian sục khí đuổi oxy.

Những kết quả nghiên cứu khảo sát các thông số ghi đo đường Von-Ampe hòa tan tối ưu phân tích **DMDSe** thu được như trong bảng 2.

Bảng 2. Điều kiện tối ưu phân tích DMDSe.

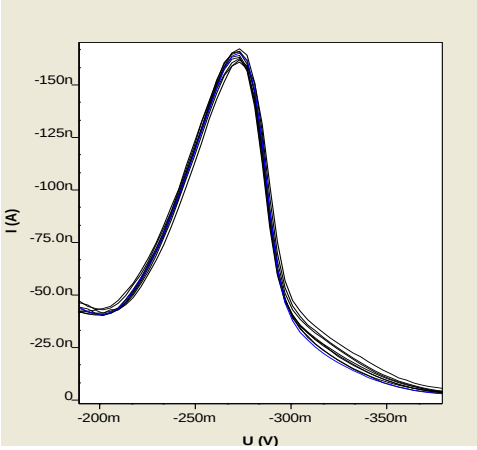
Điện cực làm việc		HMDE	Thế điện phân	-0,08 V
Chế độ đo		DP	Thời gian điện phân	60 ÷ 120 (s)
Kích thước giọt		4	Thời gian cân bằng	15 (s)
Tốc độ khuấy (vòng/phút)		2000	Biên độ xung	0,05 V
Thời gian sục khí N_2		200s	Thời gian đặt xung	0,02 s
Nền	HCl	0,06M	Tốc độ quét thế	0,01 V/s
	$LiClO_4$	0,2M	Khoảng thế quét	(-0,17 ÷ -0,38) V
	CH_2Cl_2+C_2H_5OH	1/1		

3.4. Đánh giá độ lặp lại, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

3.4.1. Độ lặp lại

Bảng 3. Kết quả đánh giá độ lặp lại của phép đo

Stt	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
I_{pic}*(nA)*	141	145	141	143	144	140	142
Stt	*8*	*9*	*10*	*Tính toán số liệu*			
				$\bar{X}$	*S*	$S_{\bar{X}}$	*V*
I_{pic} *(nA)*	140	140	140	141,60	1,84	0,58	1,30%



Hình 3. Đường DP-CSV khi khảo sát độ lặp lại của phép ghi đo.

Chúng tôi đã tiến hành ghi đo 10 đường Von-Ampe hòa tan của DMDSe ở một nồng độ xác định (5 ppb) và lặp lại trong khoảng thời gian ngắn. Điều kiện ghi đo được tiến hành như trong bảng 2 với thời gian điện phân 90 s. Kết quả thu được trình bày trong bảng 3 và hình 3.

Kết quả tính toán cho thấy, độ lệch chuẩn (S) và hệ số biến động (V) đều nhỏ, chứng tỏ phương pháp có độ lặp lại tốt.

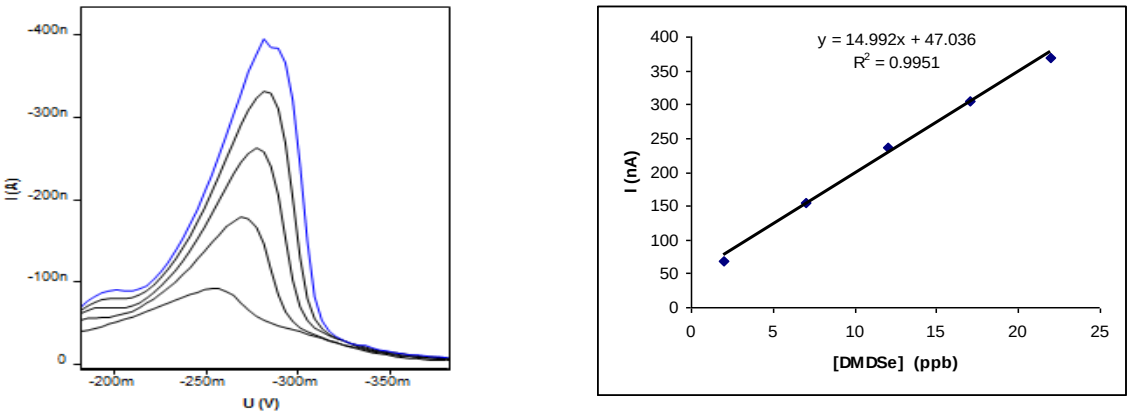
3.4.2. Giới hạn phát hiện (LOD)

LOD được tính theo quy tắc 3σ và thu được: LOD_{DMDSe} = 0,195 (ppb).

3.4.3. Giới hạn định lượng (LOQ)

$$LOQ_{DMDSe} = 0,649 \text{ (ppb)}.$$

3.5. Xây dựng đường chuẩn



Hình 4. Phổ DPCSV và đường chuẩn của DMDSe tại nồng độ: 2 ÷ 22 ppb ($1,06.10^{-8}$ ÷ $1,17.10^{-7}$ M).

Với mục tiêu phân tích định lượng, chúng tôi tiến hành xây dựng đường chuẩn xác định DMDSe trong điều kiện thích hợp như ở bảng 2 với nồng độ thay đổi từ 2 ppb đến 22 ppb, thời gian điện phân 60 s. Kết quả được trình bày ở hình 4.

Kết quả cho thấy có sự phụ thuộc tuyến tính của chiều cao dòng pic I_p và nồng độ chất phân tích trong khoảng 2 ÷ 22 ppb của DMDSe.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp Von-Ampe hòa tan catot xung vi phân với điện cực giọt treo thủy ngân có độ nhạy cao ($n.10^{-9}$ mol/l), độ lặp lại tốt, có thể áp dụng cho phân tích định lượng DMDSe trong môi trường hỗn hợp dung môi hữu cơ CH_2Cl_2 + C_2H_5OH kết hợp với nền điện li HCl + $LiClO_4$. Giới hạn phát hiện của phương pháp LOD_{DMDSe} = 0,195 ppb và giới hạn định lượng LOQ_{DMDSe} = 0,649 ppb với thời gian điện phân làm giàu t_{dp} = 90 giây ở thế điện phân làm giàu E_{dp} = -0,08 V. Đường chuẩn được xây dựng trong khoảng nồng độ $n.10^{-8}$ mol/l tuyến tính với độ hồi quy R^2 = 0,9951.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Pyrzynska K. - Analysis of Selenium Species by Cappillary Electrophoresis, Talanta **55** (2001) 657-667.
2. Inam R. and Somer G. - A Direct Method for the Determination of Selenium and Lead in the Cow's Milk by Differential Pulse Stripping Voltammetry, Food Chemistry **69** (2000) 345-350.
3. Bujdos M., Kubova J., and Stresko V. - Problems of Selenium Fractionation in Soils Rich in Organic Matter, Anal. Chim. Acta. **408** (2000) 103-109.
4. Vinas P., Pardo-Martinez M., and Hermandez-Cordoba M. - Rapid Determination of Selenium, Lead and Cadmium in Baby Food Samples using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry and Slurry Atomization, Anal. Chim. Acta **412** (2000) 121-130.
5. Ipolyi I. and Fodor P. - Development of Analytical Systems for the Simultaneous Determination of the Speciation of Arsenic [As(III), Methylarsonic Acid, Dimethylarsinic Acid, As(V)] and Selenium [Se(IV), Se(VI)], Anal. Chim. Acta **413** (2000) 13-23.
6. Ipolyi I., Stefanka Z., and Fodor P. - Speciation of Se(IV) and Selenoamino Acids by High Performance Liquid Chromatography - Direct Hydride Generation - Atomic Flourescence Spectrometry, Anal. Chim. Acta **435** (2001) 367-375.
7. Nguyễn V. H., Lê L.A. & Cs - Nghiên cứu quy trình phân tích As và Se tổng số trong hải sản, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học **15** (3) (2010) 228-231.
8. Maria Ochsenkühn-Petropoulou et al - Speciation Analysis of Selenium using Voltammetric Techniques, Analytica Chimica Acta **467** (2002) 167-178.
9. Lê Thị Duyên, Lê Lan Anh & Cs - Nghiên cứu xác định một số dạng selen: Se^{6+}, Se^{4+} và selenocystine bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học **16** (4) (2011) 13-17.
10. Rugayah Mohamed et al - Analysis of Selenium Species using Cathodic Stripping Voltammetry, Journal Teknologi, Universiti Teknologi Malaysia **44**(C) (2006) 55-66.

ABSTRACT

STUDY ON STRIPPING VOLTAMMETRY METHOD FOR ANALYSIS OF ORGANIC SELENIUM SPECIES DIMETHYLDISELENIDE

Le Thi Duyen[2,*], Le Đuc Liem[2], Le Lan Anh[1]

[1]*Institute of Chemistry, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

[2]*Hanoi Universty of Mining and Geology*

[*]Email*: lethiduyenmdc@yahoo.com*

This study is to apply differential pulse cathodic stripping voltammetry with the use of hanging mercury drop electrode (HMDE) for speciation analysis of organic Selenium dimethyldiselenide (DMDSe). The reduction peak of dimethyldiselenide was obtained at -288 mV vs Ag/AgCl reference electrode in the 0.06 M HCl, 0.2 M $LiClO_4$ /CH_2Cl_2 + C_2H_5OH electrolyte. Optimization of the analytical method was conducted by manipulation of the voltammetric parameters (e.g. supporting electrolyte, deposition potential, deposition time, etc) to reach the conclusion that the detection limit of dimethyl diselenide was 0.195 ppb at a deposition potential of -80 mV and for 90 seconds deposition.

Keywords: organic selenium species, electrochemical property, dimethyldiselenide, stripping Voltammetry.