

CHẾ TẠO VI ĐIỆN CỰC SỢI VÀNG ỨNG DỤNG CHO PHÂN TÍCH LƯỢNG VẾT Hg(II)

Phạm Thị Hải Yến, Vũ Thị Thu Hà, Phạm Hồng Phong*

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 19-3-2014; Chấp nhận đăng 21-12-2015

Abstract

The present study has focused on manufacture of gold-wire microelectrode and attempt at using it in detection of Hg(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) in electrolyte solution of 0.1 M NaNO₃ + HNO₃ pH = 3. The characteristic of quasi-steady state of the produced microelectrode was obtained with employing a redox Fe²⁺/Fe³⁺ couple in 0.1 M KCl solution. Obtained voltammograms showed the linear relation between the height of oxidation peak of pre-concentrated Hg at potential of 0.7 V and the concentration of Hg(II) in the bulk solution in the range of 1 ppb – 40 ppb with the coefficient efficiency (R²) of 0.995. The limit of detection was 0.056 ppb Hg(II). The error of 3 % was estimated after ten continuous measurements.

Keywords. Gold wire microelectrode, mercury detection, trace concentration.

1. GIỚI THIỆU

Thủy ngân tồn tại trong môi trường dưới dạng ion có thể kết hợp với các chất vô cơ và hữu cơ tạo thành các hợp chất có độc tính cao, có thể làm suy giảm chức năng thận, rối loạn hệ thần kinh và thậm chí gây nguy cơ tử vong. Hg phát tán ra môi trường từ nhiều nguồn khác nhau, ví dụ rò rỉ từ các nguồn tự nhiên như đất, đá, và đặc biệt từ nguồn phát thải do các hoạt động của con người. Theo tiêu chuẩn của tổ chức Y tế Thế Giới (WHO), lượng Hg(II) cho phép trong nước uống là 1 µg.L⁻¹ [1], là lượng rất nhỏ. Do đó để phát hiện được, cần các thiết bị có độ nhạy và độ chính xác cao.

Thông thường, để phát hiện lượng vết Hg(II) cần thiết phải có quá trình làm giàu. Trên thế giới, các phương pháp đơn giản thường được sử dụng là chiết dung môi [2], sử dụng phương pháp điện hóa [3], hay chiết pha rắn [4]. Một số phương pháp sử dụng thiết bị hiện đại thường được dùng đó là: quang phổ UV [5], huỳnh quang tia X [6], hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh (cold vapor atomic absorption, CV-AAS) [7], huỳnh quang nguyên tử hóa hơi lạnh (cold vapor atomic fluorescence, CV-AFS) [8], quang phổ khối plasma cảm ứng (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) [9], hay quang phổ phát xạ nguyên tử cảm ứng (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES) [10]. Các phương pháp hiện đại này có độ chính xác cao. Tuy nhiên, cần phải đầu tư những hệ thiết bị đắt tiền, quy trình xử lý mẫu và vận hành máy phức tạp.

Nhằm giảm giá thành phân tích mẫu cũng như đơn giản hóa việc xử lý mẫu và phân tích, phương pháp điện hóa cũng đã được sử dụng khá phổ biến. Các kỹ thuật điện hóa thường được sử dụng để phân tích lượng vết Hg(II) là: volampe hòa tan anot (anodic stripping voltammetry, ASV) [11], phân tích hòa tan thể không đổi (potentiometric stripping analysis, PSA) [12] hay von-ampe hòa tan trừ nền (subtractive anodic stripping voltammetry, SASV) [13]. Điện cực thường được sử dụng trong phương pháp điện hóa là điện cực than thủy tinh, điện cực vàng, sợi vàng, màng vàng trên các vật liệu đế, cacbon nhão hay các điện cực biến tính. Điện cực vàng có nhiều ưu điểm để sử dụng trong phép phân tích điện hóa như: trơ về mặt hóa học, có vùng thế khử rộng, dễ chế tạo dưới các dạng cấu hình khác nhau và có ái lực lớn với một số chất. Do vậy, điện cực vàng thường được sử dụng trong phương pháp phân tích điện hóa để phát hiện phân tích các kim loại nặng, đặc biệt là thủy ngân ở nồng độ vết [14]. Tuy nhiên, do nhược điểm của điện cực vàng dạng đĩa khi phân tích thủy ngân là dễ tạo hỗn hống và cần phải xử lý điện cực trước mỗi phép đo, nên điện cực vàng kích thước cỡ micro hiện đang thu hút nhiều sự quan tâm [15]. Những ưu điểm của loại điện cực này là: trạng thái ổn định đối với quá trình Faraday thu được rất nhanh, tỉ lệ dòng Faraday trên dòng điện dung tăng, hạn chế được sự sụt giảm thế ohm, và tỉ lệ tín hiệu đo/nhiều được cải thiện đáng kể.

Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tập trung vào chế tạo vi điện cực sợi vàng có kích thước micro mét để nâng cao khả năng phát hiện Hg(II)

trong nước nhờ kỹ thuật von-ampe hòa tan xung vi phân (DPASV)

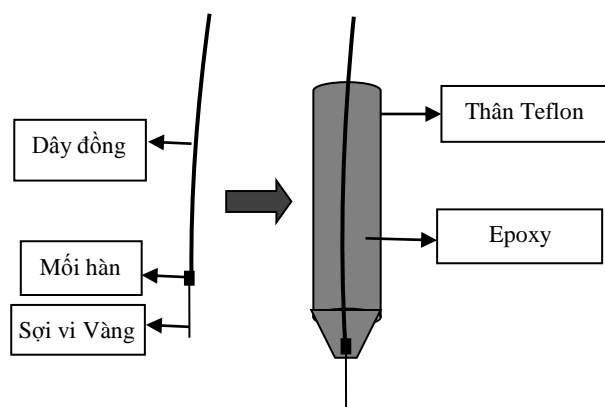
2. THỰC NGHIỆM

2.1 Hóa chất, dụng cụ, thiết bị

Dung dịch hỗn hợp gồm $K_3Fe(CN)_6$ 5 mM, $K_4Fe(CN)_6$ 5 mM và KCl 0,1 M được sử dụng để nghiên cứu đặc tính điện hóa của điện cực chế tạo. Các dung dịch điện ly HNO_3 pH 3; KCl 0,1 M trong HCl pH 3; $NaNO_3$ 0,1 M trong HNO_3 pH 3; đệm axetat 0,1 M pH 3 được sử dụng để đo DPASV phân tích phát hiện Hg(II). Dung dịch mẫu Hg(II) được pha ở các nồng độ khác nhau từ dung dịch chuẩn Hg(II) 1000 ppm bằng nước cất hai lần. Các dung dịch trên đều được pha từ các hóa chất hãng Merck.

Các phép đo điện hóa được thực hiện trên máy đo điện hóa đa năng tự chế tạo PGS-HH5 – đã được chứng nhận kiểm chuẩn chất lượng. Một hệ ba điện cực được sử dụng cho các phép đo, trong đó điện cực làm việc là vi điện cực sợi vàng được chế tạo có đường kính cỡ micro mét, Pt được sử dụng làm điện cực đối, và điện cực so sánh Ag/AgCl.

2.2. Chế tạo vi điện cực sợi vàng (Au)



Hình 1: Sơ đồ chế tạo vi điện cực sợi vàng

Sợi vàng có đường kính 50 μm được hàn nối với một dây đồng. Cần tránh việc thiếc hàn phủ lên sợi vàng trong quá trình nối kết. Dây vàng được đưa vào thân Teflon, đổ epoxy bên trong thân sao cho mối hàn được phủ kín và chỉ lộ dây vàng ra bên ngoài. Để đông rắn qua đêm và thu được điện cực hoàn chỉnh. Chiều dài làm việc của sợi vi điện cực vàng là 5mm. Điện cực sau khi chế tạo xong được đánh siêu âm trong cồn 2 phút để làm sạch bề mặt.

Trước khi thực hiện các phép đo, điện cực được hoạt hóa bề mặt trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M để kiểm tra khả năng hoạt động của điện cực đồng thời để điện cực làm việc được ổn định. Phép hoạt hóa

được thực hiện bằng kỹ thuật von-ampe vòng (CV) trong khoảng thế từ $E_1 = 0,3$ V đến $E_2 = 1,7$ V với tốc độ quét thế 0,1 V/s. Thực hiện quét thế liên tục nhiều vòng cho đến khi đường von-ampe thu được ổn định.

2.3. Các phép đo điện hóa

Sau khi hoạt hóa bề mặt điện cực, tiến hành khảo sát đặc tính điện hóa của điện cực vàng chế tạo được trong dung dịch hỗn hợp bằng kỹ thuật CV với $E_1 = 0$ V; $E_2 = 0,8$ V, tốc độ quét được khảo sát từ 0,8 V/s đến 0,01 V/s.

Việc phân tích phát hiện Hg(II) được thực hiện bằng kỹ thuật đo DPASV. Đầu tiên, Hg(II) được điện phân kết tủa làm giàu lên vi điện cực sợi Au bằng việc áp một giá trị thế. Sau đó, tiến hành đo vol-ampe xung vi phân để thu được pic hòa tan của Hg đã được làm giàu.

Các điều kiện đo như dung dịch điện ly, thế điện phân kết tủa được khảo sát để chọn ra điều kiện tối ưu cho việc phân tích xác định lượng vết Hg(II).

Các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

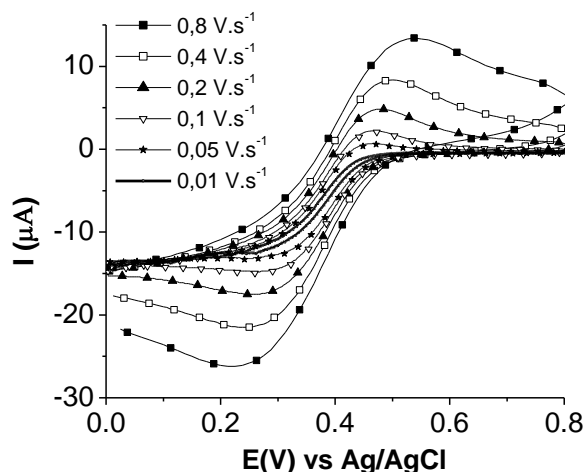
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính điện hóa của vi điện cực sợi vàng kích thước micro mét

Đặc tính điện hóa của vi điện cực chế tạo được khảo sát trong hệ ôxy hóa khử Fe^{2+}/Fe^{3+} có tính chất thuận nghịch nhờ phản ứng điện hóa:



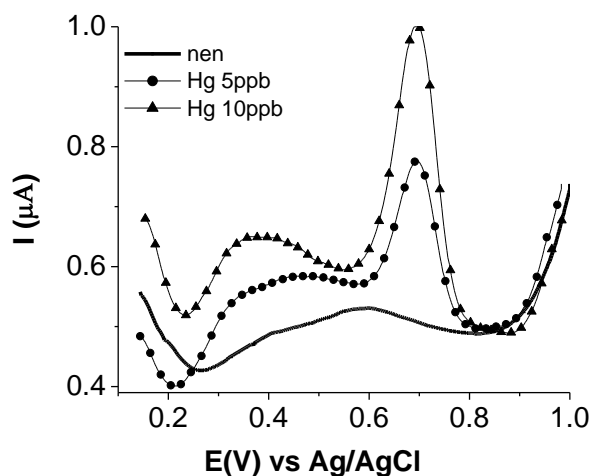
Kết quả thu được, biểu diễn trên hình 2, cho thấy ở tốc độ quét thấp dưới 0,1 V/s, phổ đồ có dạng hình chữ “S” là dạng đặc trưng của vi điện cực. Dòng đo được đạt trạng thái ổn định ở cả hai chiều quét anot và catot chứng tỏ các quá trình phản ứng điện cực không phụ thuộc vào sự khuếch tán của Fe^{2+}/Fe^{3+} từ khối dung dịch tới bề mặt điện cực. Đặc tính này cho thấy ưu điểm của vi điện cực ứng dụng trong phân tích điện hóa. Tuy nhiên, khi tăng tốc độ quét từ 0,2 V/s, phổ đồ vẫn có dạng chữ “S”, nhưng có thể thấy dạng pic xuất hiện ở cả hai chiều quét anot và catot. Những đặc tính điện hóa này chứng tỏ điện cực chế tạo có thể tạo ra dòng bán ổn định (*quasi-steady state*) [16]. Tính chất bán ổn định của vi điện cực dạng sợi cũng đã được M.G. vander Berg nghiên cứu và công bố khi tác giả nghiên cứu sử dụng vi điện cực dạng sợi và dạng đĩa trong phân tích lượng vết kim loại [17].



Hình 2: Đường CV của vi điện cực sợi Au trong dung dịch hỗn hợp $K_3Fe(CN)_6, K_4Fe(CN)_6$ 5 mM, KCl 0,1 M ở các tốc độ quét thế khác nhau

3.2. Tín hiệu điện hóa của Hg(II) trên vi điện cực sợi Au đã chế tạo

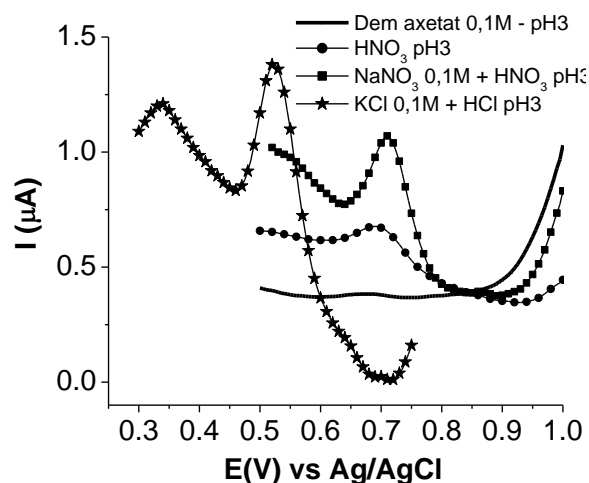
Để khảo sát tín hiệu của Hg(II) trong phép đo DPASV, Hg(II) trong dung dịch mẫu được làm giàu lên vi điện cực sợi Au trong thời gian 120 s tại thế 0,1 V và quét hòa tan trong khoảng thế rộng từ 0,1 V đến 1,0 V để xác định đỉnh pic hòa tan của Hg. Theo phổ đồ trên hình 3, so với đường nền, khi thêm Hg(II) vào với nồng độ 5 ppb và tăng nồng độ lên 10 ppb, tại thế 0,7 V xuất hiện pic và dòng đỉnh pic tăng lên khi tăng nồng độ Hg(II). Kết quả này chứng tỏ pic xuất hiện tương ứng với sự hòa tan của Hg đã được làm giàu trên bề mặt điện cực. Như vậy, phép đo DPASV có thể sử dụng để khảo sát khả năng phát hiện ion Hg(II) trong mẫu nước.



Hình 3: Phổ đồ DPASV của thủy ngân trên vi điện cực sợi vàng trong dung dịch điện ly $NaNO_3$ 0,1 M/ HNO_3 pH 3, thế làm giàu ($E_{\text{làm giàu}}$) = 0,1 V thời gian làm giàu ($t_{\text{làm giàu}}$) = 120 s

3.3. Ảnh hưởng của dung dịch điện ly

Sự ảnh hưởng của dung dịch điện ly tới quá trình phân tích Hg(II) đã được nghiên cứu trong các môi trường điện ly khác nhau, như được trình bày trên hình 4. Các kết quả cho thấy với dung dịch nền có ion Cl^- , pic hòa tan của Hg chuyển về phía âm hơn, thuận lợi hơn về mặt năng lượng so với các dung dịch nền khác, và có chiều cao pic thu được lớn nhất (xem bảng 1). Tuy nhiên, ion Cl^- có mặt trong dung dịch điện ly có khả năng tạo phức với Au (điện cực làm việc), khiến cho bề mặt điện cực bị ăn mòn dần sau các phép đo. Đây cũng chính là nguyên nhân khiến độ lặp lại của phép đo DPASV xác định Hg trong môi trường có Cl^- gặp khó khăn, và thời gian sống của vi điện cực sợi Au khi làm việc trong môi trường này bị hạn chế. Tương tự với kết quả này, trong nghiên cứu của mình, M. G. vander Berg cũng đã kết luận vi điện cực sợi vàng có hiện tượng bị ăn mòn bề mặt sau một tuần đo điện hóa liên tục trong môi trường NaCl 0,6 M [18].



Hình 4: Phổ đồ DPASV của thủy ngân 10 ppb trong các dung dịch điện ly khác nhau.

$E_{\text{làm giàu}} = 0,1$ V, $t_{\text{làm giàu}} = 120$ s

Các kết quả thu được cho thấy dung dịch đệm axetat không thuận lợi cho phép đo này so với các dung dịch điện ly còn lại. Hai dung dịch đệm còn lại là HNO_3 và $NaNO_3$ 0,1 M trong HNO_3 pH 3 đều cho pic hòa tan Hg ở thế dương hơn so với dung dịch KCl 0,1 M trong HCl pH 3 và chiều cao pic nhỏ hơn. Sự khác biệt giữa hai dung dịch điện ly có mặt ion NO_3^- này có thể thấy rõ, đó là do có mặt của chất điện ly $NaNO_3$ trong dung dịch HNO_3 nên đã làm tăng độ dẫn của dung dịch tạo thuận lợi cho việc xác định thủy ngân. Do đó, chiều cao pic hòa tan Hg thu được cao hơn với dung dịch điện ly chỉ có HNO_3 .

Bảng 1: Chiều cao pic hòa tan Hg bằng phương pháp DPASV trong các môi trường khác nhau

Dung dịch nền	Đệm axetat 0,1 M pH 3	HNO ₃ pH 3	NaNO ₃ 0,1 M/ HNO ₃ pH 3	KCl 0,1 M/ HCl pH 3
I _p (μA)	0,020	0,151	0,437	0,962
E _p (V)	0,70	0,70	0,70	0,52

Với những kết quả trên, dung dịch NaNO₃ 0,1 M trong HNO₃ pH = 3 đã được lựa chọn là dung dịch điện ly để thực hiện các nghiên cứu xác định Hg(II).

3.4. Khảo sát thế điện phân (E_{làm giàu})

Do thế đỉnh pic hòa tan Hg tại vị trí 0,7 V nên thế điện phân kết tủa làm giàu thủy ngân lên bề mặt

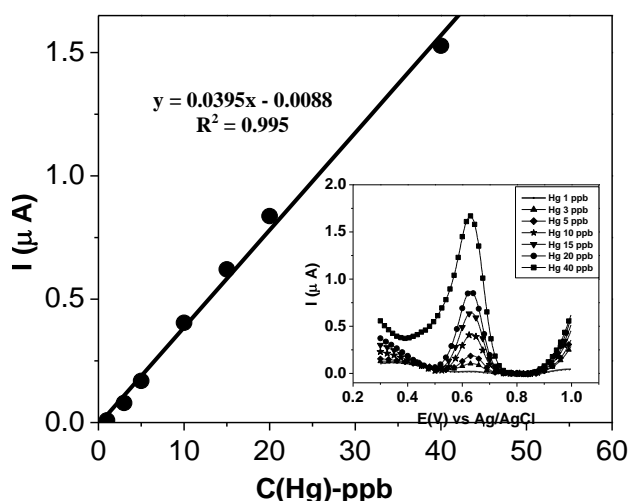
điện cực được khảo sát từ -0,2 V đến 0,5 V. Các giá trị thế âm hơn không cần thiết khảo sát là do khi đó sẽ đồng thời kết tủa các ion kim loại khác có trong dung dịch lên điện cực cùng với Hg(II) làm ảnh hưởng đến phép đo [17, 19]. Các kết quả thu được (không thể hiện ở đây) đã chỉ ra rằng các giá trị thế điện phân làm giàu càng gần thế hòa tan của Hg trong khoảng thế từ 0,2 V đến 0,5 V cho tín hiệu chiều cao pic thấp đi. Nguyên nhân có thể là do năng lượng tại các thế này chưa đủ để kết tủa tốt nhất Hg(II) lên bề mặt điện cực. Với thế điện phân trong khoảng từ -0,2 V đến 0,1 V thì chiều cao pic hòa tan có giá trị gần bằng nhau (0,41 μA) và cao hơn các giá trị thu được ở khoảng thế từ 0,2 V đến 0,5 V (0,38 μA). Vì vậy, chúng tôi đã chọn thế 0,1 V làm thế điện phân làm giàu cho các phép phân tích.

3.5. Xác định đường chuẩn

Để xác định đường chuẩn cho phép phân tích, độ lặp của phép đo DPASV phân tích Hg(II) ở các điều kiện tối ưu trên đã được thực hiện với 10 lần đo liên tục. Kết quả cho thấy nếu không xử lý vi điện cực vàng sau mỗi lần đo thì sai số sau 10 lần đo là 13,4 %. Trong khi đó, nếu tiến hành làm sạch điện cực vàng sau mỗi lần đo bằng cách điện phân hòa tan tại E = 1,0 V với thời gian 20 giây thì giá trị sai số giảm xuống 3 %. Do đó, việc làm sạch điện hóa vi điện cực vàng là rất cần thiết cho phép phân tích.

Việc xây dựng đường chuẩn đã được thực hiện với các dung dịch có nồng độ Hg(II) khác nhau. Kết quả được biểu diễn trên hình 5 cho thấy tín hiệu dòng thu được tăng tỉ lệ tuyến tính khi nồng độ Hg(II) trong dung dịch tăng từ 1 ppb đến 40 ppb. Khi nồng độ Hg(II) lớn hơn 40 ppb, giá trị chiều cao

pic hòa tan lệch ra khỏi đường tuyến tính. Đồng thời, phổ đồ cũng cho thấy độ rộng chân pic tăng đáng kể so với các đường thu được ở nồng độ thấp hơn. Ở đây, có thể lý giải nguyên nhân của hiện tượng trên là do lượng Hg(II) kết tủa làm giàu lớn, tạo dạng hỗn hống với điện cực vàng, khiến cho việc hòa tan Hg(II) trải qua nhiều giai đoạn hơn nên pic hòa tan có độ dốc giảm đi, độ rộng chân pic tăng lên. Như vậy, với vi điện cực sợi vàng đã chế tạo có thể sử dụng phân tích Hg(II) bằng phương pháp DPASV với khoảng tuyến tính ở nồng độ từ 1 ppb đến 40 ppb với thời gian kết tủa làm giàu là 120 s. Phương trình tuyến tính biểu diễn mối quan hệ giữa chiều cao pic hòa tan và nồng độ Hg(II) là: $y = 0,0395x - 0,0088$, hệ số tương quan $R^2 = 0,995$. Giới hạn phát hiện được xác định là 0,056 ppb.



Hình 5: Đường chuẩn xác định Hg(II) trên vi điện cực sợi vàng trong dung dịch NaNO₃ 0,1 M trong HNO₃ pH 3 ở các nồng độ khác nhau sử dụng phương pháp đo DPASV

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo và nghiên cứu vi điện cực sợi vàng với kích thước micro. Các kết quả bước đầu cho thấy vi điện cực vàng dạng sợi có thể sử dụng để xác định hàm lượng Hg(II) trong nước nhờ kỹ thuật DPASV ở nồng độ cỡ ppb. Tuy nhiên, điện cực ở dạng sợi nên khó bảo vệ, chưa làm việc được trong thời gian dài. Các nghiên cứu tiếp theo sẽ tập trung vào việc tăng khả năng làm việc của điện cực.

Lời cảm ơn. Xin cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của đề tài thuộc quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số 104.03-2011.42, giai đoạn 2011-2014 và đề tài nghiên cứu cơ sở Viện Hóa học năm 2013.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Baird. *Environmental Chemistry*, W. H. Freeman and Company, 386-395 (1999).
2. H. Tanaka, H. Morita, S. Shimomura, K. Okamoto. *Effect of Iodide Addition on the Mercury Determination by Flow Injection-Atomic Fluorescence Spectrometry Using Chromium(II) Reduction System*, Anal. Sci., **9**, 859-861 (1993).
3. E. Bernalte, C. Marín Sánchez, E. Pinilla Gil. *Gold nanoparticles-modified screen-printed carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of mercury in ambient water samples*, Sensors and Actuators B, **161**, 669-674 (2012).
4. M. A. H. Hafez, I. M. M. Kenawy, M. A. Akl, R. R. Lashein. *Preconcentration and separation of total mercury in environmental samples using chemically modified chloromethylated polystyrene-PAN (ion-exchanger) and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry*, Talanta, **53**, 749-760 (2001).
5. M. S. Jeoung, H. S. Choi. *Spectrophotometric Determination of Trace Hg(II) in Cetyltrimethylammonium Bromide Media*, Bull. Korean Chem. Soc., **25**, 1877-1880 (2004).
6. E. K. Pavlos, G. K. K. Nikolaos. *Selective Mercury Determination after Membrane Complexation and Total Reflection X-ray Fluorescence*, Analysis Anal. Chem., **76**, 4315-4319 (2004).
7. J. M. Ombaba. *Total Mercury Determination in Biological and Environmental Standard Samples by Gold Amalgamation Followed by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*, Microchemical Journal, **53**, 195-200 (1996).
8. H. Bagheri, A. Gholami. *Determination of very low levels of dissolved mercury(II) and methylmercury in river waters by continuous flow with on-line UV decomposition and cold-vapor atomic fluorescence spectrometry after pre-concentration on a silica gel-2-mercaptobenzimidazol sorbent*, Talanta, **55**, 1141-1150 (2001).
9. Paolo Ugo, Silvana Zampiera, Ligia Maria Moretto, Daniele Paoluccib. *Determination of mercury in process and lagoon waters by inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis after electrochemical preconcentration: comparison with anodic stripping at gold and polymer coated electrodes*, Anal. Chim. Acta, **434**, 291-300 (2001).
10. G. R. Boaventure, A. C. Barbosa, G. A. East. *Multivessel system for cold-vapor mercury generation determination of mercury in hair and fish*, Biological Trace Element Research, **60**, 153-161 (1997).
11. F. Okçu, F. N. Ertaş, H. I. Gökçel, H. Tural. *Anodic Stripping Voltammetric Behavior of Mercury in Chloride Medium and its Determination at a Gold Film Electrode*, Turk. J. Chem., **29**, 355-366 (2005).
12. R. Di Roso, M. Waeles, P. Monbet, C. J. Chaumery, *Measurements of trace concentrations of mercury in sea water by stripping chronopotentiometry with gold disk electrode: influence of copper*, Anal. Chim. Acta, **410**, 97-105 (2000).
13. Y. Bonfil, M. Brand, E. K-Eisner. *Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode*, Anal. Chim. Acta, **424**, 65-76 (2000).
14. Kelly, Richard S. *Analytical Electrochemistry: Basic Concepts*, Analytical Sciences Digital Library (2009).
15. Vu Thi Thu Ha, Vu Ngoc Thuy and Le Quoc Hung. *Microelectrodes: preparation and investigation of their electrochemical behaviour*, Journal of Analytical Chemistry, **11(3B)**, 37 (2006).
16. A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications*, Wiley, Austin, 233 (2001).
17. G. Billon, Constant M. G. vanden Berg. *Gold and Silver Micro-Wire Electrodes for Trace Analysis of Metals*, Electroanalysis, **16(19)**, 1583-1591 (2004).
18. Pascal Salaun and Constant M. G. van den Berg. *Voltammetric Detection of Mercury and Copper in Seawater Using a Gold Microwire Electrode*, Anal. Chem., **78**, 5052-5060 (2006).
19. Pascal Salaun, Britta Planer-Friedrich, Constant M. G. van den Berg. *Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode*, Analytica Chimica Acta, **585**, 312-322 (2007).

Liên hệ: **Phạm Hồng Phong**

Viện Hóa học

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

E-mail: phongph@ich.ac.vn; Điện thoại: 043 8362008.