

## NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH DẠNG VẾT THUYẾT NGÂN (HG) TRONG NƯỚC SÔNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN

Đến tòa soạn ngày: 10- 3 - 2006

Trịnh Xuân Giản, Lê Lan Anh, Vũ Đức Lợi, Nguyễn Ngọc Thành,  
Phạm Gia Môn, Tống Thị Thanh Thủy, Nguyễn Bích Diệp,  
Trịnh Anh Đức, Trần Văn Huy

Viện Hoá học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

### SUMMARY

#### RESEARCH ON METAL SPECIATION OF MERCURY ( HG) IN RIVER WATER BY DIFFERENTIAL PULSE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

*Metal speciation of mercury (Hg) in river water by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) with the glassy carbon electrode (GCE) and gold-electrode has been investigated. The binding characteristics and binding capacity of mercury in river water with an average concentration of 15 µg/l mercury was completely bound and not exchangeable. Event at a pH 3 40% of mercury was similarly complexed.*

*It is assumed that naturally occurring macroligands as well as artificial chelating ligands are responsible for this high binding capacity.*

#### 1. MỞ ĐẦU

Người ta đã xác nhận được rằng, độ độc của thủy ngân phụ thuộc vào dạng tồn tại của nó. Ví dụ trong khi thủy ngân kim loại rất ít độc, Hg<sup>+</sup> ít độc hơn Hg<sup>2+</sup> thì các alkyl thủy ngân như methyl thủy ngân lại có độc tính rất cao.

Cho nên để giải thích nguồn gốc ô nhiễm, sự vận chuyển, các phản ứng sinh

hoá, cũng như độc tính của thủy ngân trong các môi trường nước tự nhiên, thì việc xác định chính xác, nhạy và chọn lọc hàm lượng tổng thủy ngân bằng các phương pháp đo quang phân tử, đo quang nguyên tử, kích hoạt neutron như lâu nay là chưa đủ, mà còn phải dạng tồn tại của kim loại nghiên cứu [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu xác định dạng tồn tại và dung lượng liên kết của vết thủy ngân trong một số mẫu nước sông nhiễm bẩn bằng phương pháp von-ampe hoà tan xung vi phân (DPASV).

## 2. THỰC NGHIỆM

### 1. Thiết bị

- Hệ thiết bị phân tích cực phổ 746 VA đi kèm với hệ 747 VA Stand (Metrohm, Thụy Sĩ) và máy cực phổ đa năng PGS - HH5 (Việt-Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam) với hệ 3 điện cực, có ghép nối với máy tính.

- Hệ thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS-3300 (PERKIN-ELMER, Mỹ), hệ thống hoá hơi lạnh MHS-10 (PERKIN-ELMER, Mỹ)

- pH meter 691 hiện số (Metrohm, Thụy Sĩ)

- Thiết bị chiếu UV 705UV, Digester (Metrohm, Thụy Sĩ).

### 2. Dụng cụ - Hoá chất

- Bình điện phân dung tích 100ml làm bằng thủy tinh thạch anh hoặc teflon

- Micropipet Eppendorf (Đức), các loại

- Siêu lọc 0,45  $\mu\text{m}$ , 0,1  $\mu\text{m}$  teflon (Whatman)

- Dụng cụ thủy tinh thạch anh, pyrex

- Tất cả các loại chất chuẩn, hoá chất đều có chất lượng "suprapur", MERCK

- Nước cất siêu sạch MILLI-Q.

## 3. Phương pháp nghiên cứu

### 3.1. Xác định hàm lượng thủy ngân bằng phương pháp von-ampe hoà tan

Lấy chính xác 40 ml dung dịch mẫu vào bình định mức 50ml. Định mức bằng dung dịch KSCN có nồng độ 0,5M.

Chuyển dung dịch mẫu phân tích vào bình cực phổ. Sục khí argon sạch 10 phút qua dung dịch để đuổi hết oxy hoà tan.

Điện phân làm giàu thủy ngân trên điện cực than thủy tinh hoặc điện cực vàng ở - 0,6V (SCE). Trong thời gian điện phân dung dịch luôn được khuấy với một tốc độ đều không đổi như nhau.

Ghi đường cong von-ampe hoà tan xung vi phân trong các khoảng thế từ - 0,6V đến + 0,2V (SCE). Xác định chính xác cường độ dòng pic  $I_p$  và giá trị thế pic  $E_p$  phổ DPASV.

Hàm lượng thủy ngân trong mẫu được xác định bằng phương pháp thêm chuẩn, khi thêm vào dung dịch mẫu lượng thủy ngân chuẩn sao cho hàm lượng thủy ngân trong mẫu tăng gấp đôi.

Sau mỗi phép ghi đo, điện cực làm việc được làm sạch điện hoá bằng cách

điện phân 4 phút ở +0,8V (SCE) trong dung dịch HClO<sub>4</sub> 0,005M chất lượng "suprapur". Rửa điện cực bằng dung dịch HNO<sub>3</sub> 1M và cuối cùng là nước cất siêu sạch MILLI-Q.

### **3.2. Xác định hàm lượng thủy ngân bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật hoá hơi lạnh**

Lấy 100 ml mẫu nước sông vào bình thủy tinh hình nón dung tích 250ml, thận trọng thêm 10ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc, lắc đều sau mỗi lần thêm axit. Thêm vào mẫu 15 ml KMnO<sub>4</sub> 5% và 2 ml K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Đun trên bếp cách cát 1 giờ (90-95°C). Để nguội đến nhiệt độ phòng. Khử chất oxy hoá dư bằng dung dịch hydroxylamin clorua 10% đến mất màu tím dung dịch. Chuyển định lượng dung dịch mẫu sang bình lồi cuốn của hệ hydrua hoá MHS-10. Thêm 2 ml dung dịch SnCl<sub>2</sub> 10% trong H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5%. Lắp hệ MHS-10.

Ghi đo các tín hiệu quang hấp thụ nguyên tử của Hg ở bước sóng 253,7 nm theo các điều kiện tối ưu.

## **3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

### **1. Chuẩn độ von-ampe hoà tan mẫu với ion Hg<sup>2+</sup>**

Trong nước tự nhiên, các ion kim loại nặng thường tồn tại ở các dạng xác định được bằng phương pháp von-ampe hoà tan, bao gồm các cation hydrat Me<sup>n+</sup> và

dạng "phức hoạt động điện hoá" và dạng không xác định được bằng phương pháp von-ampe hoà tan, bao gồm các dạng "phức không hoạt động điện hoá".

Vì vậy, khi chuẩn độ DPASV mẫu bằng ion Hg<sup>2+</sup>, chúng ta sẽ thu nhận được những thông tin về sự tồn tại của Hg trong mẫu nước tự nhiên.

Việc chuẩn độ được thực hiện bằng cách thêm trực tiếp từng 0,2 µl dung dịch chuẩn Hg<sup>2+</sup> nồng độ 1 gHg/l "suprapur" MERCK vào mẫu. Sau khi khuấy chờ cho các cân bằng hóa lý giữa các hợp phần trong mẫu được thiết lập lại, ghi phổ DPASV của Hg<sup>2+</sup>.

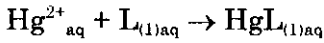
Các mẫu nước được đưa nghiên cứu là mẫu nước sông Tô lịch lọc, không lọc, không và có xử lý oxyhoá với HNO<sub>3</sub> và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, trong sự so sánh với phân huỷ nhiệt bằng UV.

Đường chuẩn độ DPASV mẫu nước sông lọc tự nhiên (1), mẫu sau khi xử lý oxyhoá với HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tỷ lệ 1:1 (2) và mẫu dung dịch Hg<sup>2+</sup> nhân tạo chứa KSCN 0,1M pha trong nước siêu sạch (3) được trình bày trên hình 1.

Với mẫu nước tự nhiên, lọc qua siêu lọc 0,45µm khi thêm Hg từ 0.2 đến 8.0µg/l, ta thấy đường chuẩn độ có 3 vùng rõ rệt. Trước tiên, khi nồng độ Hg<sup>2+</sup> thêm vào từ 0.2 đến 2.0µg/l, dòng pic Hg không xuất hiện, đường chuẩn độ có dạng một đoạn thẳng và tiếp theo là dạng sóng rõ ràng với điểm kết thúc

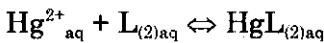
chuẩn độ ở nồng độ Hg  $T_{Hg}$  4.0 $\mu$ g/l và 7.0 $\mu$ g/l.

Từ dạng của đường chuẩn độ (1) ta thấy trước tiên toàn bộ lượng  $Hg^{2+}$  thêm vào cho đến  $T_{Hg}$ ... $\mu$ g/l đã liên kết tạo thành “phức bền điện hoá” với ligand  $L_{(1)}$  có trong mẫu theo phản ứng



Cho nên bằng DPASV ta không xác định được Hg trong mẫu. Đây là tín hiệu rõ ràng về sự tồn tại của  $Hg^{2+}$  ở dạng “phức bền điện hoá” trong mẫu nước sông tự nhiên.

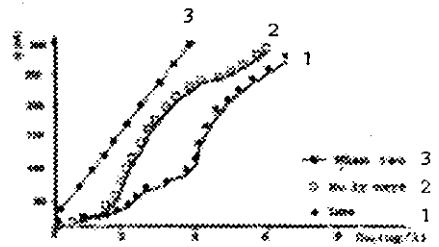
Khi toàn bộ lượng ligand  $L_{(1)aq}$  trong mẫu đã liên kết tạo “phức bền điện hoá” với  $Hg^{2+}$ , lượng  $Hg^{2+}$  tiếp tục thêm vào sẽ liên kết với dạng phức  $L_{(2)}$  kém bền hơn theo phản ứng:



Chiều cao dòng pic  $I_p$   $Hg^{2+}$  ghi được không tỷ lệ với lượng  $Hg^{2+}$  thêm vào và sóng chuẩn độ thứ 1 được hình thành cho đến điểm kết thúc chuẩn độ ở  $T_{Hg}$  4.0 $\mu$ g/l. Sau khi toàn bộ lượng ligand  $L_{(2)aq}$  đã tham gia vào cân bằng liên kết với  $Hg^{2+}$ , lượng  $Hg^{2+}$  tiếp tục thêm vào liên kết với  $L_{(3)aq}$  tạo dạng “phức không bền điện hoá”  $HgL_{(3)aq}$ , cường độ dòng pic  $I_p$  thu được không phụ thuộc vào nồng độ  $L_{(3)aq}$ .

Từ đường chuẩn độ (1), ta còn thấy trong mẫu nước sông tự nhiên hoặc có 2 ligand hữu cơ tạo phức có độ bền khác

nhau với  $Hg^{2+}$  hoặc có một ligand hữu cơ hai nhóm chức liên kết tạo được hai phức khác nhau với  $Hg^{2+}$ .



Hình 1: Các đường chuẩn độ DPASV mẫu nước cho  $Hg^{2+}$ ;  $E_{dp} \approx -0,60V$

Đường chuẩn độ mẫu lọc có xử lý oxyhoá với  $HNO_3 + H_2O_2$  tỷ lệ 1:1 (2) so với đường (1) đơn giản hơn nhiều. Khi ghi đo DPASV, chiều cao dòng pic  $I_p$  tăng theo hàm lượng  $Hg^{2+}$  thêm vào mẫu và khi nồng độ  $Hg^{2+}$  thêm vào từ 16  $\mu$ g/l trở lên, đường chuẩn độ mẫu tăng tương tự như khi chuẩn độ mẫu chuẩn dung dịch  $Hg^{2+}$  nhân tạo trong KSCN (3).

Hiệu ứng ở đây có thể giải thích là khi xử lý oxyhoá mẫu, ít nhất là một phần các chất hoạt động bề mặt, các hợp chất cơ kim thuỷ ngân và các ligand hữu cơ trong mẫu đã bị phân huỷ, ion  $Hg^{2+}$  tồn tại ở các dạng “phức không bền điện hoá” có thể xác định được bằng DPASV “in-situ”.

Kết quả nghiên cứu thu được, đã xác nhận một cách gián tiếp sự tồn tại ở các dạng “phức không bền điện hoá” và “phức bền điện hoá” của  $Hg^{2+}$  trong nước

sông tự nhiên. Những đoạn nằm ngang của đường chuẩn độ biểu diễn sự tồn tại của “phức bền điện hoá” và đoạn song song với đường chuẩn mẫu “nhân tạo” dạng “phức không bền điện hoá” trong mẫu nước nghiên cứu.

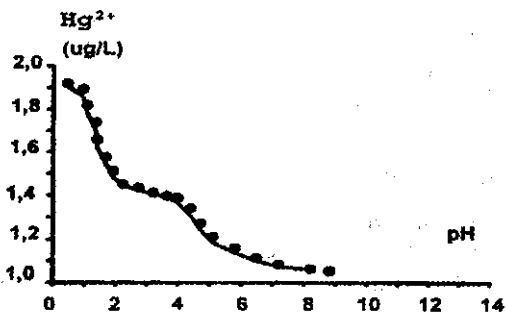
## 2. Nghiên cứu chuẩn độ von-ampe hoà tan mẫu với axit

Chuẩn độ axit mẫu nước được thực hiện bằng cách thêm từng lượng nhỏ dung dịch chuẩn  $\text{HNO}_3$  nồng độ chính xác  $10^{-3}\text{M}$ .

pH của dung dịch mẫu được xác định bằng pH-meter 691 hiện số (Metrohm, Thụy sĩ).

Sau một khoảng thời gian khi mà các hợp phần trong nước được thiết lập, tiến hành ghi đo phổ DPASV. Xác định chính xác thế đỉnh pic  $E_p$  và dòng pic  $I_p$  phổ DPASV.

Những kết quả nghiên cứu sự thay đổi thế và dòng pic DPASV cho  $\text{Hg}^{2+}$  theo pH mẫu nước sông Tô lịch giảm dần từ 9 xuống 1 được trình bày trên hình 2 :



Hình 2 : Quan hệ  $E_p$  - pH của  $\text{Hg}^{2+}$  trong nước sông tự nhiên

Những kết quả nghiên cứu cho thấy, bên cạnh sự phụ thuộc chiều cao dòng pic  $I_p$  vào pH còn có sự phụ thuộc thế đỉnh pic  $E_p$  của  $\text{Hg}^{2+}$  vào pH. Nguyên nhân của sự chuyển dịch  $E_p$  về phía dương hơn theo pH dung dịch giảm rất có thể là do thành phần ligand khác nhau và rất có thể nữa là dung lượng liên kết khác nhau.

Theo pH giảm,  $I_p$  tăng đến một giá trị xác định là dấu hiệu của sự dịch chuyển cân bằng của phản ứng dạng phân huỷ của phức Hg-hữu cơ có độ bền phụ thuộc vào pH, hoặc do sự khử hấp phụ của thuỷ ngân gây nên, hoặc hợp chất cơ kim Hg bị proton hoá. Các hiện tượng trên đều làm tăng hàm lượng của  $\text{Hg}^{2+}$  trong dung dịch và do đó  $I_p$  tăng.

Những kết quả nghiên cứu chuẩn độ axit mẫu tự nhiên lọc và mẫu xử lý oxy hoá ở pH 3 đã xác nhận một cách chắc chắn sự tồn tại các phức phối trí khá bền của  $\text{Hg}^{2+}$  với các ligand hữu cơ phân tử lớn, vì ở pH 3 đến 1 không thể có hiệu ứng liên kết hấp phụ và các phối tử vô cơ như  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  cạnh tranh được với các phối tử hữu cơ để tạo phức với  $\text{Hg}^{2+}$ .

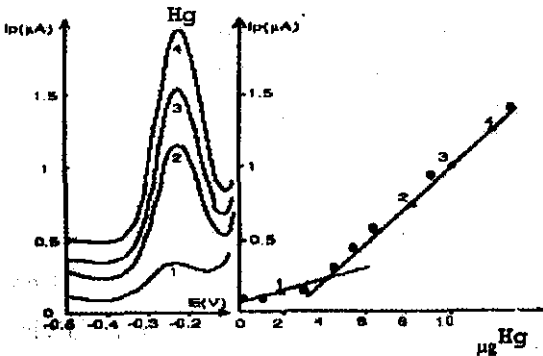
Nguồn ligand hữu cơ phân tử lớn tạo liên kết với thuỷ ngân trong nước rất có thể là axit amino cacboxylic, axit fulvic, axit humic tự nhiên hoặc nhân tạo tan trong nước.

### 3. Xác định dung lượng tạo phức

Một trong những đặc trưng quan trọng của nước tự nhiên là dung lượng tạo phức CC của vết kim loại nặng.

Theo khái niệm dung lượng liên kết thì phần  $Hg^{2+}$  tạo "liên kết bên điện hoá" quyết định dung lượng liên kết của mẫu nước tự nhiên đối với kim loại Hg; phụ thuộc vào nồng độ các ligand có khả năng tạo liên kết phức bên cũng như trạng thái hoá lý của mẫu nước và có thể được xác định một cách thuận lợi khi chuẩn độ DPASV trực tiếp mẫu nước bằng dung dịch chuẩn của  $Hg^{2+}$  có nồng độ cao biết trước.

Ở đây chiều cao dòng pic Ip ghi đo được tương ứng với nồng độ vết  $Hg^{2+}$  hoạt động điện hoá không tham gia liên kết tạo "phức bên điện hoá" với các ligand hữu cơ. Mỗi lần tăng thêm  $Hg^{2+}$  vào dung dịch mẫu, nhánh thứ nhất của đường chuẩn độ có độ dốc nhỏ hình thành; một phần của phối tử L tham gia tạo "phức bên điện hoá", nồng độ tổng của phối tử giảm, chiều cao pic của  $Hg^{2+}$  tăng nhanh hơn khi ta tiếp tục thêm  $Hg^{2+}$  vào dung dịch mẫu; nhánh thứ hai của đường cong chuẩn độ với độ dốc lớn hơn được hình thành (Hình 3)



Hình 3: Xác định dung lượng tạo phức của Hg trong nước sông

Điểm giao nhau của 2 nhánh đường chuẩn độ DPASV, tương ứng với dung lượng tạo phức của Hg trong mẫu nước sông nghiên cứu.

Những kết quả xác định dung lượng tạo phức thu được cho thấy, trong mẫu nước sông Tô lịch tự nhiên có tới gần 55% tổng  $Hg^{2+}$  trong mẫu nước tồn tại ở dạng liên kết "bên điện hoá" và 45% ở dạng ion aqua liên kết vô cơ và hữu cơ "không bên điện hoá" ngay cả ở pH 3.

### 4. KẾT LUẬN

- Những kết quả nghiên cứu chuẩn độ von-ampe hoà tan và xác định dung lượng tạo phức các mẫu nước đã xác nhận trong nước sông Tô Lịch tự nhiên, ngay cả ở pH 3 có sự tồn tại ở dạng "phức bên điện hoá" của  $Hg^{2+}$ .

- Trong các mẫu nước nghiên cứu, có 2 loại ligand hữu cơ  $L_{(1)}$  và  $L_{(2)}$  khác nhau, có thể liên kết với  $Hg^{2+}$  tạo phức cơ kim "bên điện hoá", trong đó phức  $Hg^{2+}$  với  $L_{(1)}$  ít bền hơn với  $L_{(2)}$ . Những ligand  $L_{(1)}$  và  $L_{(2)}$  không thể là các ligand vô cơ của các axit yếu, mà phải là các ligand hữu cơ tự nhiên hoặc nhân tạo, vì ở pH 3 các ligand vô cơ không thể cạnh tranh được với các ligand hữu cơ để tạo phức bền với  $Hg^{2+}$ .

- Do đòi hỏi phải giữ nghiêm ngặt dạng tồn tại tự nhiên vết kim loại trong quá trình phân tích dạng, cho nên

phương pháp von-ampe hoà tan xung vi phân hiện đang là sự lựa chọn tối ưu trong nghiên cứu xác định trực tiếp và tin cậy dạng tồn tại vết thủy ngân trong nước tự nhiên nói chung và trong nước sông nói riêng.

\*) Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Hội đồng Khoa học Tự nhiên.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H.Akagi, H.Nishimura *Advances in Mercury Toxicology* Plenum Press, USA, 57-76, (1991)
- [2] T.M.Florence *Trace element speciation and aquatic toxicology* Trends Anal.Chem.2, 162-169 (1983)
- [3] T.M.Florence *Trace element speciation in biological systems* In: Batley, G. E. (Ed). *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*. CRC Press. Boca Raton, FL. pp 319-343 (1989)
- [4] A.M. Mota, M.L.S. Goncalves, *Direct methods of speciation of heavy metals in natural waters*. In: Caroli, S. (Ed), *Element Speciation in Bioinorganic Chemistry*. Wiley, New York, pp. 21-96 (1996)
- [5]. L.L.Anh và cộng sự *Nghiên cứu xác định hàm lượng Hg, Pb trong tóc, nước tiểu và máu phục vụ chẩn đoán lâm sàng bằng phương pháp phân tích hiện đại*. Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, tập 5, số 2, 16-19 (2000)
- [6]. H.Akagi et al. *Speciation of Mercury in Human Hair, Blood and Urine* Journal of Water, Air and Soil Pollution, Vol 80, 85-94 (1995)
- [7]. F.M.D'Itri *The environmental mercury problem* ; Cleveland, Ohio, CRC Press (1972)
- [8] S.Rapsomanikis, P.J.Craig *Speciation of mercury and methyl mercury compounds in aqueous samples by gas chromatography-atomic absorption spectrometry after ethylation with sodium tetraethylborate* Anal. Chim. Acta 248, 563-567 (1991)

(Tiếp theo trang 80)

of  $\Delta V$  in function of concentration of DNA. It can be seen that this relation was quite linear in micro range of concentration.

### 4. CONCLUSION

Some preliminary results of DNA sensors based on Si/SiO<sub>2</sub> micro-electrodes were reported and discussed. The further works are in progress in order to develop the concept of DNA chip's construction on Si/SiO<sub>2</sub> micro-electrodes.

## Acknowledgement

Funding of this work was kindly provided by Vietnamese Program on Nanotechnology, Grant N<sup>o</sup> 81.21.04.

## REFERENCES

1. M. Mascini, I. Palchetti, M. Mascini, G. Marrazza, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369: p. 15. (2001).
2. Palecek E., M. Fojta, and F. Jelen, *Bioelectrochemistry*, 56(1-2): p. 85-90. (2002).
3. Wang, C. Xiaohua, G. Rivas, H. Shiraishi, N. Dontha, *Biosensors & Bioelectronics*, 12: p. 587. (1997).
4. Cuzin, M. *Transfusion Clinique et Biologique*, 8(3): p. 291-296. (2001).
5. Nguyen Hai Binh, Nguyen Duc Chien, Mai Anh Tuan, Pham Duc Thanh, *The 4th National Solid State* pp. 450-453, (Conference, Viet Nam, November 5-7, 2004).
6. Livache, T., et al., *Synth. Metals*, 121(1-3): p. 1443-1444. (2001).
- (Tiếp theo trang 86)
- [7] Volesky, B.; Holan, Z. R., *Biotechnol. Prog.*, 11, p.235 (1995).
- [8] K. Inoue, Y. Baba and K. Yoshiguza, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, p. 2915 (1993).
- [9] X. Zeng and E. Ruckenstein *J. Membr. Sci.*, 148, p. 195 (1998).
- [10] Y. Koyama and A. Taniguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, p. 1951 (1986).
- [11] W. S. Wan Ngah, C.S. Endud, R. Mayanar, *React. Funct. Polym.*, 50, p. 181 (2002).
- [12] Graciela Rojas, Jorge Silva, Jaime A. Flores, Angõlica Rodriguez, Martha Ly and Holger Maldonado, *Separation and Purification Technology*, 44, p.31 (2005).
- [13] E. Guibal, C. Milot, O. Eterradosi, C. Gauffier and A. Domard, *International Journal of Biological Macromolecules*, 24, p. 49 (1999).
- [14] W. S. Wan Ngah, S. Ab Ghani and A. Kamari, *Bioresource Technology*, 96, p. 443 (2005).