

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI

TRẦN ĐỨC LƯỢNG

**NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP
VON-AMPE HÒA TAN ANOT ĐỂ ĐÁNH GIÁ
HIỆU QUẢ XỬ LÝ MỘT SỐ HỢP CHẤT
NITRO VÀ 2,4-D BẰNG OXI HOẠT HÓA**

Chuyên ngành: Hoá phân tích

Mã số: 62.44.01.18

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HỌC HÓA

HÀ NỘI – 2014

Công trình được hoàn thành tại:

Khoa Hóa Học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học:

GS.TS. Hồ Việt Quý
PGS.TS. Trần Văn Chung

Phản biện 1: GS.TS. Từ Vọng Nghi
Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội

Phản biện 2: PGS.TS. Huỳnh Văn Trung
Viện Công nghệ Xạ Hiếm

Phản biện 3: PGS.TS. Đặng Xuân Thu
Trường ĐHSP Hà Nội

Luận án sẽ được bảo vệ tại Hội đồng chấm luận án cấp trường họp
tại: Trường ĐHSP Hà Nội

vào hồi:giờ..... ngày.....tháng.....năm...2014

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin-Thư viện, Đại học SP Hà Nội

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Các chất hữu cơ thuộc nhóm vật liệu nổ (các hợp chất nitro) và nhóm thuốc bảo vệ thực vật (clo hữu cơ) là các đối tượng luôn được các nhà nghiên cứu quan tâm nhằm giải quyết các vấn đề sau đây:

- Phân tích đánh giá được mức độ ô nhiễm tồn lưu
- Nghiên cứu tìm ra công nghệ xử lý hiệu quả và phù hợp
- Đề xuất các phương án giảm thiểu các nguồn thải ô nhiễm môi trường.

Về phương diện phân tích, các chất hữu cơ ô nhiễm này đã được nghiên cứu bằng các phương pháp phân tích hóa học và các phương pháp phân tích công cụ. Ví dụ các phương pháp phân tích như: sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), sắc ký khí (GC), phương pháp khối phổ (MS), phương pháp trắc quang phân tử (UV- VIS), phương pháp điện hóa như phương pháp Von – Ampe hòa tan catot, anot đã được áp dụng để phân tích chúng. Các phương pháp phân tích này (kể cả các phương pháp tiêu chuẩn) khi áp dụng vào các đối tượng mẫu cụ thể (các nguồn nước, các chất hữu cơ ô nhiễm cụ thể) còn gặp nhiều khó khăn, cần phải có các nghiên cứu tiếp nhằm đảm bảo các chỉ tiêu:

- Phù hợp với thực tế, xử lý ô nhiễm hiệu quả, thân thiện với môi trường
- Phân tích chính xác, độ lặp lại tốt
- Phương pháp phân tích phải đơn giản, dễ triển khai
- Phép phân tích có độ nhạy không thật cao, nhưng phải nhanh để đảm bảo không có sự biến đổi mẫu trước khi phân tích
- Phương pháp (quy trình) phân tích có hiệu quả kinh tế, giá thành tương đối thấp.

Chính vì các lý do nêu trên, đề tài sau đây được chọn làm đề tài cho luận án Tiến sĩ: Nghiên cứu ứng dụng phương pháp Von- Ampe hòa tan anot để đánh giá hiệu quả xử lý một số hợp chất nitro và 2,4-D bằng oxi hoạt hóa.

2. Mục tiêu của luận án:

- Xây dựng phương pháp phân tích dựa trên kỹ thuật Von-Ampe sử dụng điện cực thủy ngân giọt treo (HMDE) để xác định nhanh các hợp chất nitrobenzen (NB), 2,4,6- trinitrotoluen (TNT), 2,4-dinitrophenol (DNP) và 2,4- diclophenoxy axetic phục vụ cho nghiên cứu công nghệ xử lý các chất này bằng oxi không khí ($O_2(kk)$) được hoạt hóa khi bởi bột sắt kim loại ($Fe^{(0)}$) và các tác nhân khác (EDTA, $Na_2S_2O_8$).

- Áp dụng các quy trình phân tích xác định nồng độ các chất này này, kết hợp với phân tích chỉ số COD, dựa trên hiệu suất chuyển hóa (hay khoáng hóa) của các chất này trong các hệ nghiên cứu, để đánh giá mức độ hoạt hóa oxi không khí.

- Sử dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), GC - MS để nhận dạng sản phẩm phân hủy các chất hữu cơ, chứng minh thêm mức độ hoạt hóa oxi không khí trong hệ nghiên cứu.

- Đề xuất mô hình xử lý các chất ô nhiễm trong nguồn nước bằng oxi hoạt hóa.

3. Nhiệm vụ của luận án

Để đạt được mục tiêu trên, luận án cần giải quyết các nội dung sau:

- Nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích dựa trên kỹ thuật Von-Ampe với điện cực HMDE xác định nồng độ các chất NB, TNT, DNP và 2,4-D với độ nhạy thích hợp để phục vụ cho công nghệ xử lý chúng bằng oxi hoạt hóa

- Nghiên cứu xác định mức độ hoạt hóa oxi không khí trong hệ gồm

$\text{Fe}^{(0)}$, EDTA, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dựa trên hiệu suất khoáng hóa các chất NB, TNT, DNP và 2,4-D, cụ thể các hệ sau:

Hệ 1: Chất hữu cơ + $\text{O}_2(\text{kk}) + \text{Fe}^{(0)}$.

Hệ 2: Chất hữu cơ + $\text{O}_2(\text{kk}) + \text{Fe}^{(0)} + \text{EDTA}$.

Hệ 3: Chất hữu cơ + $\text{O}_2(\text{kk}) + \text{Fe}^{(0)} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Hệ 4: Chất hữu cơ + $\text{O}_2(\text{kk}) + \text{Fe}^{(0)} + \text{EDTA} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

- Hiệu suất khoáng hóa các chất hữu cơ trong các hệ oxi hoạt hóa được xác định dựa trên phân tích nồng độ các chất ô nhiễm và chỉ số COD trong các hệ nghiên cứu.
- Phân tích nhận dạng sản phẩm trung gian trong quá trình xử lý các chất này trong hệ oxi hoạt hóa bằng phương pháp HPLC – MS, GC-MS

4. Đóng góp mới của luận án

- Ý nghĩa khoa học của luận án

Nội dung luận án bao gồm:

Phân tích, đánh giá khả năng hoạt hóa oxi không khí trong hệ (Chất hữu cơ + $\text{O}_2(\text{kk}) + \text{Fe}^{(0)} + \text{EDTA} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) bằng phương pháp Von - Ampe hòa tan anot kết hợp với phân tích COD và các phương pháp khác.

Phân tích đánh giá khả năng, hiệu suất xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy như hợp chất nitro và 2,4-D trong nước thải bằng oxi hoạt hóa. Luận án đã chỉ ra rằng, oxi được hoạt hóa sẽ tạo ra gốc tự do OH^\bullet và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ giúp cho sự phân hủy, xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước đạt hiệu quả cao. Điều này làm tăng ý nghĩa thời sự, khoa học và thực tiễn cao của luận án.

Đóng góp mới của luận án

- Đã xây dựng được phương pháp phân tích Von-Ampe hòa tan hấp phụ anot, sử dụng điện cực giọt thủy ngân treo HMDE để phân tích nhanh

xác định các chất hữu cơ: NB, TNT, DNP và 2,4-D phục vụ cho việc nghiên cứu xử lý chúng bằng oxi không khí hoạt hóa.

- Bảng thực nghiệm đã chỉ ra được oxi không khí trong điều kiện bình thường có thể được hoạt hóa tạo ra gốc tự do OH^\bullet và $\text{SO}_4^{\bullet-}$ khi có mặt $\text{Fe}^{(0)}$ EDTA, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Hệ (Chất hữu cơ + O_2 (kk) + $\text{Fe}^{(0)}$ + EDTA + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) là một hệ oxi hóa kép, cho phép phân hủy (hay khoáng hóa) nhanh các chất hữu cơ ô nhiễm.

- Đã tìm được các điều kiện tối ưu để hoạt hóa oxi không khí đạt hiệu quả cao, áp dụng trong công nghệ xử lý môi trường.

- Đã phát hiện được 2,4-D có khả năng kết hợp với $\text{Fe}^{(II)}$, tạo phức xúc tác thúc đẩy nhanh quá trình hoạt hóa oxi không khí.

- Bước đầu đã sử dụng phương pháp HPLC-MS, CG-MS để nhận dạng sản phẩm trung gian của các chất hữu cơ ô nhiễm, cung cấp thêm thông tin về sự hoạt hóa oxi không khí.

- Đã đề xuất mô hình (quy mô phòng thí nghiệm) để xử lý các chất hữu cơ gây ô nhiễm nguồn nước. Mô hình có các ưu điểm sau:

- Hiệu quả xử lý cao (>98%), nhanh, đơn giản, thân thiện với môi trường, giá thành xử lý thấp phù hợp với điều kiện Việt Nam

5. Phương pháp nghiên cứu

Trong luận án đã sử dụng các phương pháp phân tích sau để đảm bảo độ tin cậy cho kết quả và kết luận của luận án :

1. Phương pháp Von – Ampe hòa tan hấp phụ anot sử dụng điện cực HMDE.

2. Phương pháp phân tích COD (để nhận biết hiệu suất khoáng hóa).

3. Phương pháp HPLC và GC– MS (để nhận biết sản phẩm trung gian khi phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm).

6. Bố cục của luận án

Ngoài phần mở đầu và kết luận, luận án gồm 3 chương, danh mục tài liệu tham khảo và phần phụ lục.

Chương 1: Tổng quan tài liệu

Gồm các vấn đề liên quan đến đối tượng, phương pháp, nội dung nghiên cứu của luận án.

Chương 2: Thiết bị, hóa chất và phương pháp thực nghiệm

Chương 3: Kết quả và thảo luận

Chương này trình bày các vấn đề sau:

- Xây dựng phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ anot với điện cực HMDE để phân tích nhanh các chất hữu cơ ô nhiễm NB, TNT, DNP và 2,4 - D
- Nghiên cứu, đánh giá khả năng hoạt hóa oxi không khí trong các hệ phản ứng (Chất hữu cơ (NB, TNT, DNP, 2, 4 - D) + O₂(kk) + Fe⁽⁰⁾ + EDTA + Na₂S₂O₈).
- Xác định hiệu suất chuyển hóa các chất hữu cơ dựa trên phân tích COD.
- Sử dụng các phương pháp phân tích HPLC-MS, CG-MS để nhận biết quá trình chuyển hóa chất hữu cơ trong trong hệ oxi không khí hoạt hóa.
- Đề xuất mô hình (quy mô phòng thí nghiệm) để xử lý các chất hữu cơ gây ô nhiễm nguồn nước (TNT; DNP).

CHƯƠNG I

TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Đặc trưng một số hợp chất hữu cơ nhóm nitro vòng thơm và polyclophenoxy

- Nitrobenzen (NB)
- 2,4,6-Trinitrotoluen (DNT)
- 2,4-Dinitrophenol (DNP)
- 2,4- Diclorophenoxy axetic axit (2,4-D)

1.2. Các phương pháp phân tích các chất hữu cơ độc hại

- Phương pháp Von- Ampe hòa tan hấp phụ anot, điện cực HMDE.
- Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)
- Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao kết nối khối phổ HPLC-MS và GC- MS.

1.3. Các phương pháp hoạt hóa oxi không khí tạo thành tác nhân oxi hóa nâng cao sử dụng trong phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm

- Những khái niệm cơ bản
- Các phương pháp hoạt hóa oxi không khí
- Ứng dụng oxi hoạt hóa trong phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm môi trường nước.

1.4. Hoạt hóa ion persulfat sử dụng trong phân hủy các chất hữu cơ

Một số nhận xét, kết luận rút ra từ chương tổng quan tài liệu.

Chương II

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và thiết bị

- Hóa chất
- Thiết bị

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Xây dựng phương pháp phân tích xác định NB, TNT, DNP và 2,4-D bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ anot trên điện cực HMDE để xác định NB, TNT, DNP và 2,4-D

- Nghiên cứu xác định khả năng hoạt hóa oxi không khí trong các hệ phản ứng ($\text{Chất hữu cơ} + \text{O}_2(\text{kk}) + \text{Fe}^{(0)} + \text{EDTA} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

- Phân tích COD
- Phân tích HPLC-MS, GC-MS

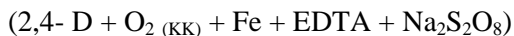
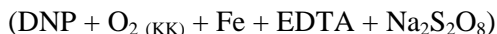
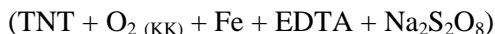
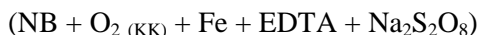
2.3. Phương pháp xác định kết quả thực nghiệm

- Phương pháp tính LOQ, LOD
- Đánh giá mức độ hoạt hóa oxi không khí

2.4 Sơ đồ thí nghiệm đánh giá khả năng hoạt hóa oxi không khí trong hệ phản ứng có Fe^0 và các chất thêm EDTA, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

- Sơ đồ thí nghiệm
- Pha chế hóa chất
- Các thí nghiệm khảo sát

Xác định hoạt hóa oxi không khí trong các hệ:



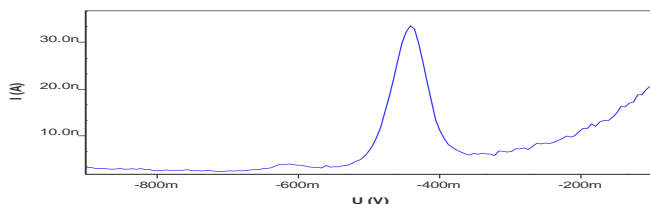
CHƯƠNG III

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phương pháp Von-Ampe hòa tan anốt xác định các chất NB, TNT, DNP và 2,4-D

3.1.1. Sự xuất hiện peak hòa tan hấp anốt trên điện cực HMDE của NB, TNT, DNP và 2,4-D.

- Sự xuất hiện peak hòa tan anốt của NB đo trong điều kiện sau: 20 ml dung dịch đệm natri axetat nồng độ 0,1M, pH = 4,5, nồng độ NB = 0,1 mg/l, thời gian đuổi khí oxi là 60s, thời gian điện phân 10s, tại thế - 0,9 V, khuấy liên tục với tốc độ 2000 rpm thể hiện trên hình 3.1.

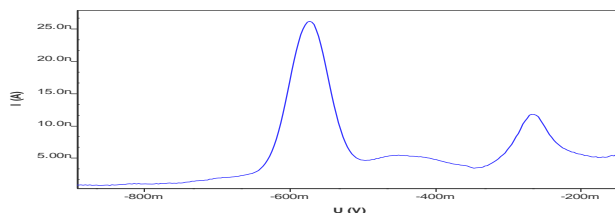


Hình 3.1. Đường Von-Ampe hòa tan của NB

(nền đệm natri axetat 0,1M, NB = 0,1mg/l)

- Sự xuất hiện peak hòa tan anốt của TNT

Đường Von-Ampe hòa tan anốt của TNT trên điện cực HMDE xuất hiện trong điều kiện dung dịch nền đệm natri axetat 0,1 M, sau khi được tích lũy làm giàu tại thế -0,9 V với thời gian 30s, khuấy liên tục với tốc độ 2000 rpm. Dòng hòa tan Von-ampe sóng vuông của TNT khi quét thế với tốc độ 125 mV/s theo chiều anốt từ - 0,90 đến - 0,10V.



Hình 3.2. Đường Von-Ampe hòa tan anốt của TNT