

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

**VŨ THỊ PHƯƠNG**

**NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH HÀM LƯỢNG**  
**2,4,6-TRINITROTOLUEN TRONG NƯỚC THẢI NHÀ MÁY**  
**SẢN XUẤT QUỐC PHÒNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC**

**Thái Nguyên-2017**

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

**VŨ THỊ PHƯƠNG**

**NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH HÀM LƯỢNG**  
**2,4,6-TRINITROTOLUEN TRONG NƯỚC THẢI NHÀ MÁY**  
**SẢN XUẤT QUỐC PHÒNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE**

**Chuyên ngành: Hóa học phân tích**

**Mã số: 60 44 01 18**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC**

**Người hướng dẫn khoa học: TS. VŨ MINH THÀNH**

**Thái Nguyên-2017**

## LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và chân thành tới TS. Vũ Minh Thành, người thầy đã giao đề tài, hướng dẫn nhiệt tình và tạo điều kiện tốt nhất giúp tôi thực hiện nghiên cứu, hoàn thành luận văn này.

Tôi xin chân thành cảm ơn các thầy cô trong Khoa Hóa Học, Phòng đào tạo sau đại học đã dạy dỗ, chỉ bảo và động viên tôi trong thời gian tôi học tập tại Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên.

Tôi xin chân thành cảm ơn các cán bộ phòng Hóa lý, phòng Hóa Phân tích của Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự đã hỗ trợ trang thiết bị, hóa chất tạo điều kiện và hướng dẫn tôi trong thời gian làm thực nghiệm.

Cuối cùng, tôi xin chân thành cảm ơn gia đình, đồng nghiệp, bạn bè luôn động viên, giúp đỡ tôi trong quá trình học tập và thực hiện luận văn này.

*Hải Phòng, ngày 26/4/2017*

Tác giả luận văn

**Vũ Thị Phương**

## MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN.....	a
MỤC LỤC.....	b
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT.....	d
DANH MỤC BẢNG.....	e
DANH MỤC HÌNH.....	f
MỞ ĐẦU .....	1
<b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN</b> .....	<b>3</b>
1.1. Giới thiệu chung về thuốc nổ TNT .....	3
1.2. Các phương pháp phân tích TNT .....	6
1.2.1. Phương pháp sắc ký khí .....	6
1.2.2. Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao.....	9
1.2.3. Một số phương pháp khác.....	11
1.2.4. Nhóm các phương pháp điện hóa.....	13
1.2.4.1. Giới thiệu sơ lược về các phương pháp phân tích Von - ampe.....	13
1.2.4.2. Ứng dụng phương pháp phân tích điện hóa để phân tích hàm lượng TNT .....	14
<b>CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM</b> .....	<b>17</b>
2.1. Thiết bị và dụng cụ.....	17
2.1.1. Thiết bị .....	17
2.1.2. Dụng cụ .....	18
2.2. Hóa chất.....	18
2.3. Phương pháp nghiên cứu.....	18
2.3.1. Nghiên cứu tính chất điện hóa của TNT bằng phương pháp Von -ampe xung vi phân (DPV) .....	18
2.3.1.1. Chuẩn bị điều kiện làm việc.....	18
2.3.1.2. Quy trình thí nghiệm .....	19
2.3.2. Phương pháp xử lý số liệu.....	22

2.3.3. Phân tích đối chứng bằng phương pháp HPLC .....	22
<b>CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....</b>	<b>24</b>
3.1. Khảo sát tín hiệu Von - ampe xung vi phân của TNT .....	24
3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch điện ly .....	25
3.3. Khảo sát lựa chọn dung dịch điện ly .....	28
3.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch chất điện ly .....	32
3.5. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đuổi oxi trong dung dịch đo .....	35
3.6. Khảo sát ảnh hưởng của biên độ xung .....	37
3.7. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ quét thế .....	40
3.8. Xây dựng đường chuẩn và áp dụng phân tích mẫu thực .....	43
3.8.1. Xây dựng đường chuẩn .....	43
3.8.2. Áp dụng phương pháp Von - ampe xác định hàm lượng TNT trong nước thải của nhà máy quốc phòng .....	46
<b>KẾT LUẬN .....</b>	<b>49</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>50</b>

## DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Viết tắt	Ý nghĩa	
	Tiếng Việt	Tiếng Anh
AdSV	Von - ampe hấp phụ hòa tan	Adsorptive Stripping Voltammetry
LSV	Von - ampe thế tuyến tính	Linear Scan Voltammetry
SWV	Von - ampe sóng vuông	Square Wave Voltammetry
DPV	Von - ampe xung vi phân	Differential Pulse Voltammetry
CV	Von - ampe thế vòng	Cyclic Voltammetry
HPLC	Sắc ký lỏng hiệu năng cao	High-performance liquid chromatography
HRGC	Sắc ký khí phân giải cao	High-Resolution Gas Chromatography
GC	Sắc ký khí	Gas chromatography
IDMS	Phổ khối pha loãng ion	Ion dilution MS
IMS	Phổ độ linh động ion	Ion mobility spectrometry
GDMS	Phổ khối dẫn điện phát sáng	Glow discharge MS
MS	Phổ khối	Mass spectrometry
CNT	Ống nano cacbon	Carbon Nanotube
CP	Bột cacbon	Carbon powder
CPE	Điện cực cacbon bột nhão	Carbon paste electrode
RE	Điện cực so sánh	Reference Electrode
CE	Điện cực đối	Counter Electrode
WE	Điện cực làm việc	Working Electrode
SD	Độ lệch chuẩn	Standard Deviation
LOD	Giới hạn phát hiện	Limit of detection
LOQ	Giới hạn định lượng	Limit of Quantitation
A	Giao điểm với trục hoành của đường chuẩn	Intercept
B	Hệ số góc của đường chuẩn	Slope angle
N	Số thí nghiệm	Number of experiment
R	Căn bậc 2 của hệ số hồi quy	Square of Coefficient of determination

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Một số kết quả phát hiện TNT bằng phương pháp GC .....	7
Bảng 1.2. Một số kết quả phát hiện TNT bằng phương pháp HPLC.....	10
Bảng 1.3. Một số kết quả phát hiện TNT bằng phương pháp khác nhau .....	11
Bảng 3.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự xuất hiện pic TNT1 .....	26
Bảng 3.2. Thống kê kết quả khảo sát ảnh hưởng của .....	31
Bảng 3.3. Thống kê kết quả khảo sát ảnh hưởng của .....	34
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của thời gian đuổi O <sub>2</sub> đến tín hiệu điện hóa của TNT.....	36
Bảng 3.5. Thống kê kết quả khảo sát ảnh hưởng tốc độ quét tới tín hiệu TNT1	43
Bảng 3.6. Thống kê kết quả dựng đường chuẩn .....	44
Bảng 3.7. Kết quả quy hoạch tuyến tính của đường chuẩn .....	45

## DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Chuyển hóa chất hữu cơ dưới tác dụng của vi sinh vật .....	4
Hình 1.2. Sơ đồ chuyển hóa TNT thành trinitrobenzen.....	4
Hình 1.3. Dòng điện trong phương pháp DPP và sắc đồ DPP đặc trưng của hỗn hợp một số kim loại.....	14
Hình 1.4. Sắc đồ SWV của dung dịch TNT ở nồng độ khác nhau của TNT trong nước biển [9]. .....	15
Hình 1.5. Sắc đồ CV của TNT tại 40 - 120 ppm trong dung dịch TBAB 0,04 M có chứa axetonitrin ở tốc độ quét 50 mV/s [9].....	15
Hình 1.6. Sắc đồ AdSV của TNT trong dung dịch NaCl 0,5 M ở các nồng độ từ 100 µg/l đến 1000 µg/l, thời gian hấp phụ TNT là 120 s [18].....	16
Hình 1.7. Phổ đồ DPV của dung dịch TNT 20 ppm trên điện cực glassy cacbon (GC)]. .....	16
Hình 2.1. Máy phân tích điện hóa đa năng Metrohom .....	17
Hình 3.1. Sắc đồ Von - ampe của (a)-TNT và (b)-DNT trên nền đệm amoni....	24
Hình 3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH tới chiều cao pic (TNT1) .....	26
Hình 3.3. Cơ chế phản ứng oxi-hóa khử điện hóa TNT (đề xuất) .....	27
Hình 3.4. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của pH tới thế xuất hiện pic TNT1 .....	27
Hình 3.5. Sắc đồ Von - ampe của TNT trong nền đệm axetat (pH = 4,60) .....	29
Hình 3.6. Sắc đồ Von - ampe của TNT trong nền đệm BR <sub>1</sub> (pH = 4,46) .....	29
Hình 3.7. Sắc đồ Von - ampe của TNT trong nền KCl 0,10 M .....	30
Hình 3.8. Sắc đồ Von - ampe của TNT trong nền đệm amoni (pH = 9,30).....	30
Hình 3.9. Sắc đồ Von - ampe của TNT trong nền đệm BR <sub>2</sub> (pH = 9,94).....	31
Hình 3.10. Sắc đồ Von - ampe khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đệm tới tín hiệu pic (a)-0,01 M, (b)- 0,05 M, (c)-0,07 M, (d)-0,1 M, (e)- 0,15M.....	33
Hình 3.11. Đồ thị ảnh hưởng của nồng độ đệm tới tín hiệu pic TNT.....	34
Hình 3.12. Sắc đồ Von - ampe khảo sát ảnh hưởng của thời gian sục N <sub>2</sub> tới tín hiệu pic TNT .....	36
Hình 3.13. Đồ thị ảnh hưởng của thời gian sục khí tới cường độ dòng.....	37
Hình 3.14. Sắc đồ Von - ampe của TNT với biên độ xung 0,01 V .....	37
Hình 3.15. Sắc đồ Von - ampe của TNT với biên độ xung 0,03 V .....	38
Hình 3.16. Sắc đồ Von - ampe của TNT với biên độ xung 0,05 V .....	38
Hình 3.17. Sắc đồ Von - ampe của TNT với biên độ xung 0,10 V .....	39
Hình 3.18. Sắc đồ Von - ampe của TNT với biên độ xung 0,20 V .....	39
Hình 3.19. Sắc đồ Von - ampe khảo sát ảnh hưởng tốc độ quét thế.....	41
Hình 3.20. Sắc đồ Von - ampe khảo sát ảnh hưởng tốc độ quét thế.....	41
Hình 3.21. Sắc đồ Von - ampe khảo sát ảnh hưởng tốc độ quét thế:.....	42
Hình 3.22. Đồ thị mô tả ảnh hưởng của tốc độ quét tới tín hiệu pic TNT1 .....	43
Hình 3.23. Sắc đồ Von - ampe thể hiện sự phụ thuộc của.....	44
Hình 3.24. Đường chuẩn TNT .....	45
Hình 3.25. Sắc đồ Von - ampe của TNT trong mẫu .....	46
Hình 3.26. Sắc kí đồ HPLC của nước nhiễm TNT của nhà máy.....	47



## MỞ ĐẦU

Các loại chất nổ có năng lượng cao như 2,4,6 - Trinitrotoluen (TNT), xyclotrimetyltrinitramin (RDX), xyclotetrametyltetranitramin (HMX) đều là những chất độc. Đây là những chất được cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ (EPA) liệt vào danh sách các chất gây ô nhiễm hàng đầu.

Việc sản xuất, tàng trữ và sử dụng rộng rãi các chất trên là nguyên nhân gây ra tình trạng ô nhiễm không khí, đất và nguồn nước ở nhiều nơi trên thế giới. Ở Việt Nam đi cùng với sự phát triển của ngành công nghiệp quốc phòng, nguy cơ ô nhiễm môi trường bởi các loại chất thải công nghiệp khác nhau trong đó có các chất có tính cháy, nổ ngày càng gia tăng. Trong số các chất nổ có độc tính cao kể trên, TNT là chất có nguy cơ gây ô nhiễm cao, do đây là thành phần chủ yếu trong nhiều loại chất nổ đang được sản xuất hiện nay ở Việt Nam. Chất thải từ các sở sản xuất thuốc phóng thuốc nổ đều chứa một hàm lượng nào đó TNT đó là nguyên nhân gây ô nhiễm đất, nguồn nước ngầm, ảnh hưởng không nhỏ đến sự sống con người và các sinh vật sống gần các cơ sở trên.

Việc xử lý môi trường đất, nước bị ô nhiễm bởi TNT cũng như các loại chất thải nói trên cần có thiết bị hiện đại, hóa chất đắt tiền, quy trình phân tích phức tạp như: sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), sắc ký ghép nối khối phổ (HPLC-MS hay GC-MS). Vì vậy, các phương pháp đo với chi phí thấp, đơn giản để ứng dụng xác định hàm lượng TNT trong môi trường nước, đất đang được quan tâm nghiên cứu. Gần đây đã có một số kết quả nghiên cứu về lĩnh vực này được công bố để định tính TNT trong nước thải như phương pháp Von - ampe hòa tan sử dụng các loại điện cực khác nhau như điện cực giọt thủy ngân treo (HDME), điện cực màng thủy ngân (HgFE), điện cực paste cacbon biến tính (CPE)...

Theo các tài liệu công bố trong nước, đã có một số nghiên cứu xác định TNT sử dụng phương pháp Von - ampe như: nghiên cứu ứng dụng phương pháp Von - ampe hòa tan anot để đánh giá hiệu quả xử lý một số hợp chất nitro bằng oxi hoạt hóa. Nghiên cứu tính chất điện hóa thuốc nổ TNT trên các vật liệu điện

cực khác nhau nhằm ứng dụng trong phân tích môi trường, trong các nghiên cứu này tác giả đã sử dụng điện cực rắn và điện cực cacbon bột nhão biến tính bằng chất lỏng ion và vi điện cực để phân tích hàm lượng TNT. Việc sử dụng điện cực giọt thủy ngân treo hấp phụ để phân tích hàm lượng TNT trong nước vẫn ít được nghiên cứu.

Xuất phát từ các vấn đề trên, luận văn lựa chọn đề tài: “*Nghiên cứu phân tích hàm lượng 2,4,6 - Trinitrotoluen trong nước thải nhà máy sản xuất quốc phòng bằng phương pháp Von - ampe*”, lựa chọn và xác định được điều kiện tối ưu cho phân tích TNT nhằm định hướng xác định TNT trong nước thải của nhà máy sản xuất quốc phòng.

**Nội dung của luận văn bao gồm:**

- Tìm ra điều kiện tối ưu để phân tích hàm lượng TNT trong mẫu nước bằng phương pháp Von - ampe.
- Áp dụng điều kiện tối ưu vào phân tích TNT trong môi trường.