

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

VŨ DUY HÙNG

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI HÀM LƯỢNG VẾT
KẼM VÀ CADIMI TRONG LÁ CHÈ XANH TRÊN ĐỊA BÀN
THÁI NGUYÊN BẰNG PHƯƠNG PHÁP
VON - AMPE HÒA TAN**

Chuyên ngành: Hóa phân tích

Mã số: 60.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Người hướng dẫn khoa học: TS. Dương Thị Tú Anh

Thái Nguyên, năm 2016

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi. Các số liệu, kết quả nghiên cứu trong luận văn là trung thực và chưa được ai công bố trong bất cứ công trình nào khác. Nếu sai tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm.

Thái Nguyên, tháng 4 năm 2016

Tác giả

Vũ Duy Hùng

LỜI CẢM ƠN

Trong suốt quá trình học tập và thực hiện đề tài luận văn thạc sĩ, chuyên ngành Hóa phân tích, Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên, em đã nhận được sự ủng hộ, giúp đỡ của các thầy cô giáo, các đồng nghiệp, bạn bè và gia đình.

Đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc nhất đến TS. Dương Thị Tú Anh, cô đã tận tình hướng dẫn, truyền đạt kiến thức và kinh nghiệm quý báu để em có thể hoàn thành luận văn này.

Em xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành đến các thầy giáo, cô giáo Khoa Hóa học, các thầy cô trong Ban Giám hiệu trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã giảng dạy, tạo điều kiện thuận lợi, giúp đỡ em trong quá trình học tập và nghiên cứu tại trường.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng, song do thời gian có hạn, khả năng nghiên cứu của bản thân còn hạn chế, nên kết quả nghiên cứu có thể còn nhiều thiếu sót. Em rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của các thầy giáo, cô giáo, các bạn đồng nghiệp.

Em xin chân thành cảm ơn!

Thái Nguyên, tháng 04 năm 2016

Tác giả

Vũ Duy Hùng

MỤC LỤC

Trang

Trang bìa phụ

Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn.....	ii
Mục lục.....	iii
Danh mục các kí hiệu và chữ viết tắt.....	iv
Danh mục bảng	v
Danh mục các hình.....	vi
Mở đầu	1
Chương 1. TỔNG QUAN	2
1.1. Giới thiệu chung về cây chè	2
1.1.1. Đặc điểm và thành phần	2
1.1.2. Công dụng của cây chè.....	2
1.1.3. Phân loại chè.....	3
1.1.4. Nguồn gốc cây chè.....	3
1.1.5. Vài nét về chè Thái Nguyên	4
1.2. Công dụng và đặc tính của Kẽm và Cadimi.....	5
1.2.1. Công dụng và đặc tính của Kẽm.....	5
1.2.2. Công dụng và độc tính của Cadimi.....	8
1.3. Một số phương pháp phân tích xác định vết kim loại nặng	9
1.4. Giới thiệu về phương pháp Von-Ampe hòa tan	10
1.4.1. Nguyên tắc của phương pháp Von-Ampe hòa tan.....	10
1.4.2. Ưu điểm của phương pháp Von-Ampe hòa tan.....	11
1.4.3. Nhược điểm của phương pháp Von-Ampe hòa tan.....	11
1.4.4. Một số loại điện cực thường trong phương pháp Von-Ampe hòa tan.....	12
1.5. Tổng quan các nghiên cứu về các loại điện cực biến tính và xác định hàm lượng các kim loại nặng trong chè xanh ở trong nước và trên thế giới.....	13
1.5.1. Điện cực cacbon biến tính	13
1.5.2. Các loại điện cực biến tính khác	15

1.5.3. Tổng quan các công trình khoa học trong nước và trên thế giới nghiên cứu về sự ô nhiễm kim loại nặng trong chè xanh	15
1.6. Tiêu chuẩn của một số kim loại nặng trong chè và sản phẩm chè	18
Chương 2. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	19
2.1. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất.....	19
2.1.1. Thiết bị và dụng cụ.....	19
2.1.2. Hóa chất.....	19
2.2. Nội dung nghiên cứu.....	20
2.3. Phương pháp nghiên cứu.....	20
2.3.1. Tiến trình thí nghiệm theo phương pháp Von-Ampe hòa tan	20
Chương 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN	25
3.1. Điện cực làm việc (WE).....	25
3.2. Nghiên cứu đặc tính điện hóa của điện cực làm việc (BiF/CNTPE).....	25
3.2.1. So sánh điện cực cacbon nanotubes paste với điện cực Glassy cacbon	25
3.2.2. Lựa chọn chất tạo màng thích hợp trên nền cacbon nanotubes paste.....	26
3.2.3. Lựa chọn dung dịch làm thành phần nền	28
3.2.4. Bản chất sự xuất hiện peak hòa tan của Zn và Cd	29
3.3. Nghiên cứu, lựa chọn các điều kiện tối ưu cho phép ghi đo xác định đồng thời Zn(II) và Cd(II).....	30
3.3.1. Nghiên cứu lựa chọn thời gian sục khí N ₂ đuổi oxi hòa tan.....	30
3.3.2. Nghiên cứu lựa chọn pH tối ưu.....	32
3.3.3. Nghiên cứu lựa chọn thời gian điện phân làm giàu	34
3.3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của thế điện phân.....	35
3.3.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ quay điện cực.....	37
3.3.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chất tạo màng.....	39
3.3.7. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế.....	40
3.4. Đánh giá độ đúng, độ lặp của phép đo, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp.....	43
3.4.1. Đánh giá độ đúng của phép đo	43
3.4.2. Đánh giá độ lặp của phép đo	44

3.4.3. Giới hạn phát hiện (Limit of Detection - LOD)	45
3.4.4. Giới hạn định lượng (Limit Of Quantificati0n - LOQ).....	46
3.5. Xác định hàm lượng Zn và Cd trong các mẫu phân tích	46
3.5.1. Vị trí lấy mẫu	46
3.5.2. Lấy và bảo quản mẫu trước khi phân tích	48
3.5.3. Quy trình phân hủy mẫu phân tích.....	48
3.5.4. Kết quả phân tích	48
KẾT LUẬN	56
TÀI LIỆU THAM KHẢO	57

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

STT	Tiếng Việt	Tiếng Anh	Ký hiệu
1	Dòng đỉnh hòa tan	Peak current	I_p
2	Điện cực màng bitmut	Bismuth Film Electrode	BiFE
3	Điện cực giọt thủy ngân treo	Mercury Drop Electrode	HMDE
4	Điện cực làm việc	Working Electrode	WE
5	Điện cực paste nền ống nano cacbon	Carbon nanotubes paste electrode	CNTPE
6	Điện cực Bismut trên nền ống nano cacbon	Bismuth film /Carbon nanotubes paste electrode	BiF/CNTPE
7	Điều kiện thí nghiệm	Experimental conditions	ĐKTN
8	Độ lệch chuẩn	Standard Deviation	S
9	Độ lệch chuẩn tương đối	Relative Standard Deviation	RSD
10	Độ thu hồi	Recovery	Rev
11	Giới hạn định lượng	Limit of quantification	LOQ
12	Giới hạn phát hiện	Limit of detection	LOD
13	Nồng độ phần tỷ	Part per billion	ppb
14	Oxy hòa tan	Dissolve Oxygen	DO
15	Than thủy tinh	Glassy carbon	GC
16	Thế đỉnh	Peak potential	E_p
17	Thế điện phân làm giàu	Deposition potential	E_{dep}
18	Thế làm sạch điện cực	Cleaning potential	E_{Clr}
19	Thời gian điện phân làm giàu	Deposition time	t_{dep}

20	Thời gian làm sạch điện cực	Cleaning time	t_{cls}
21	Thời gian nghỉ	Rest time	t_{rest}
22	Tốc độ quay điện cực	The rotating speed of electrode	ω
23	Tốc độ quét thế	Sweep rate	ν
24	Von-ampe hòa tan anot	Anodic Stripping Voltammetry	ASV
25	Von-ampe hòa tan catot	Cathodic Stripping Voltammetry	CSV
26	Xung vi phân	Differential Pulse	DP
27	Ống nano cacbon	Carbon nanotubes	CNT
28	Điện cực màng thủy ngân	Mercury film electrode	MFE
29	Thời gian sục khí		t_{sk}

DANH MỤC BẢNG

Trang

Bảng 1.1. Một số phương pháp phân tích xác định lượng vết các kim loại.....	9
Bảng 1.2. Tiêu chuẩn kim loại nặng cho phép trong chè và sản phẩm chè ...	18
Bảng 3.1. Kết quả so sánh I_p của Zn(II) và Cd(II) giữa hai điện cực GC và CNTPE.....	26
Bảng 3.2. Kết quả so sánh I_p của Zn(II) và Cd(II) giữa hai điện cực GC và CNTPE.....	27
Bảng 3.3. Giá trị thế đỉnh pic E_p của Zn(II), Cd(II) trong nền đệm axetat.....	29
Bảng 3.4. Các giá trị I_p của Zn(II), Cd(II) tương ứng với thời gian sục khí (t_{sk}) khác nhau.....	31
Bảng 3.5. Các giá trị I_p của Zn(II), Cd(II) tương ứng với pH khác nhau.....	33
Bảng 3.6. Các giá trị I_p của Zn(II), Cd(II) ở các thời gian điện phân làm giàu khác nhau.....	34
Bảng 3.7. Giá trị I_p của Zn(II), Cd(II) ở các thế điện phân ($E_{đf}$) khác nhau ...	36
Bảng 3.8. Các giá trị I_p của Zn(II) và Cd(II) ở các Tốc độ quay điện cực (ω) khác nhau.....	38
Bảng 3.9. Các giá trị I_p của Zn(II) và Cd(II) ở các giá trị $[Bi^{3+}]$ tạo màng khác nhau.....	39
Bảng 3.10. Các giá trị I_p của Zn(II) và Cd(II) ở các giá trị tốc độ quét thế khác nhau.....	41
Bảng 3.11. Các điều kiện thí nghiệm thích hợp cho phép ghi đo xác định đồng thời Zn(II) và Cd(II)	42
Bảng 3.12. Kết quả phân tích Zn^{2+} và Cd^{2+} trong mẫu dung dịch chuẩn.....	43
Bảng 3.13. Các giá trị I_p của Zn(II) và Cd(II) trong 10 lần đo lặp lại.....	44
Bảng 3.14. Địa điểm và thời gian lấy mẫu.....	47
Bảng 3.15. Hàm lượng Zn, Cd trong các mẫu phân tích.....	49

DANH MỤC CÁC HÌNH

	Trang
Hình 3.1. Một số hình ảnh về điện cực đã được chế tạo	25
Hình 3.2. Các đường DPASV của Zn(II) và Cd(II) khi đo bằng điện cực GC và điện cực CNTPE	26
Hình 3.3. Đường DPASV của Zn(II) và Cd(II) trên nền điện cực cacbon nanotubes paste với các màng khác nhau	27
Hình 3.4. Đường DPASV của Zn(II), Cd(II) trong nền đệm khác nhau	28
Hình 3.5. Đường DPASV khi: 1) không có đệm axetat.....	30
Hình 3.6. Các đường DPASV của Zn(II), Cd(II) ở các thời gian sục khí khác nhau.....	31
Hình 3.7. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa I_p của Cd(II) và Zn(II) vào thời gian sục khí.....	32
Hình 3.8. Các đường DPASV của Zn(II), Cd(II) trong dung dịch đệm axetat	32
Hình 3.9. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa I_p của Cd(II) và Zn(II) vào pH dung dịch đệm	33
Hình 3.10. Đường DPASV của Zn(II), Cd(II) ở các thời gian điện phân làm giàu khác nhau.....	34
Hình 3.11. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa I_p của Cd(II) và Zn(II) vào thời gian điện phân làm giàu	35
Hình 3.12. Các đường DPASV của Zn(II), Cd(II) ở các thế điện phân làm giàu khác nhau	36
Hình 3.13. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa I_p của Cd(II) và Zn(II) vào thế điện phân (E_{df})	37
Hình 3.14. Các đường DPASV khảo sát ảnh hưởng tốc độ quay điện cực đến dòng đỉnh hòa tan I_p của Zn(II) và Cd(II).....	37
Hình 3.15. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa giá trị I_p của Cd(II) và Zn(II) vào tốc độ quay điện cực	38