

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH FORMALDEHYDE  
BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG ĐỘNG HỌC – XÚC TÁC  
DÙNG HỆ PHẢN ỨNG  $\text{KBrO}_3$  - RhB - HCHO TRONG MÔI TRƯỜNG  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

**Hoàng Quốc Bình, Nguyễn Văn Ly\***

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

\*Email: nguyenvanly1955@gmail.com

*Ngày nhận bài: 13/3/2019; ngày hoàn thành phản biện: 22/4/2019; ngày duyệt đăng: 02/7/2019*

### **TÓM TẮT**

Bài báo này nghiên cứu ảnh hưởng xúc tác của formaldehyde đến tốc độ phản ứng oxi hóa Rhodamine B (RhB) bằng kali bromate ( $\text{KBrO}_3$ ) trong môi trường axit sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Tốc độ phản ứng được xác định bằng cách đo sự thay đổi độ hấp thụ theo thời gian của dung dịch RhB tại bước sóng ( $\lambda_{\text{max}} @ 557 \text{ nm}$ ). Các điều kiện thích hợp cho phản ứng đã được nghiên cứu. Phương pháp phân tích formaldehyde được xây dựng trong khoảng nồng độ 7,32 – 50,00 ppb với hệ số tương quan (R) là 0,9993 và giới hạn phát hiện (LOD) là 2,19 ppb. Độ lệch chuẩn tương đối khi xác định các mẫu chuẩn formaldehyde phòng thí nghiệm có nồng độ 15 ppb và 45 ppb tương ứng là 4,34% và 3,14% (n = 3).

**Từ khóa:** động học – xúc tác; formaldehyde; rhodamine B; trắc quang.

## **1. MỞ ĐẦU**

Formaldehyde là chất khí không màu, có mùi hăng, dễ cháy và có khả năng tự polymer hóa khi ở nồng độ cao. Formaldehyde được sử dụng trong nhiều lĩnh vực đời sống như nông nghiệp, công nghiệp, y tế, ... Tuy nhiên, việc tiếp xúc với nó trong khoảng thời gian dài hay ngắn, với nồng độ thấp hay cao đều gây ảnh hưởng không tốt đến sức khỏe con người như dị ứng da, gây kích thích ở niêm mạc mũi, vòm họng, và có khả năng ung thư, ... [2], [7].

Chính vì những tác hại của nó, nghiên cứu xác định hàm lượng formaldehyde trong nhiều đối tượng như môi trường, thực phẩm, ... ngày càng được quan tâm nhiều hơn. Hiện nay, có nhiều phương pháp phân tích được nghiên cứu để xác định formaldehyde như phương pháp sắc ký [5], phương pháp trắc quang [4], phương pháp phân tích dòng chảy [8] ... Trong số các phương pháp kể trên, phương pháp trắc quang - động học xúc tác (TQ - ĐH XT) là phương pháp có độ nhạy và độ chọn lọc tốt,

quy trình phân tích đơn giản, tiết kiệm thời gian và chi phí phân tích, thích hợp với việc xác định formaldehyde trong các đối tượng khác nhau.

Trong bài báo này, chúng tôi đưa ra một số kết quả ban đầu về việc nghiên cứu xác định formaldehyde bằng phương pháp TQ –ĐH XT dựa trên ảnh hưởng xúc tác của formaldehyde cho phản ứng oxi hóa RhB bằng  $\text{KBrO}_3$  [3]. Kết quả của nghiên cứu này nhằm định hướng cho việc xây dựng phương pháp xác định formaldehyde trong các đối tượng thực phẩm.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Thiết bị, dụng cụ

- Máy quang phổ V630 UV/Vis Spectrometer Jasco (Nhật Bản);
- Máy cất nước 2 lần Aquatron (Thụy Sĩ);
- Cân phân tích Precisa XB 2204 với độ chính xác 0,0001 g;
- Các dụng cụ thủy tinh như pipet, bình định mức, ... được rửa bằng xà phòng, dung dịch axit đặc; ngâm trong dung dịch axit loãng và được rửa lại bằng nước máy trước khi tráng lại với nước cất.

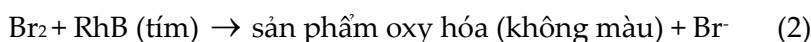
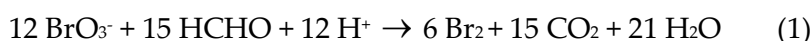
### 2.2. Hóa chất

Các dung dịch gốc: formaldehyde 1000 ppm (PA, Trung Quốc) được chuẩn độ lại bằng phương pháp Iod – Thiosulfate theo TCVN 7535-2:2010 [1]; Rhodamine B 0,001 M (PA, Đức);  $\text{KBrO}_3$  0,1 M (PA, Pháp);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,8 M (PA, Trung Quốc).

Các hóa chất đều thuộc loại hóa chất tinh khiết phân tích (PA) và được pha với nước cất 2 lần.

### 2.3. Cơ sở lý thuyết của phương pháp

Phương pháp dựa trên ảnh hưởng của xúc tác formaldehyde đến phản ứng oxy hóa RhB bằng  $\text{KBrO}_3$ . Cơ chế của phản ứng có xúc tác diễn ra như sau [3]:



Theo [3], phản ứng (1) xảy ra chậm hơn nhiều so với phản ứng (2) nên tốc độ của phản ứng phụ thuộc vào tốc độ phản ứng (1).  $\text{Br}_2$  được sinh ra sẽ phản ứng với RhB làm giảm cường độ hấp thụ của dung dịch RhB tại bước sóng 557 nm.

Để xác định tốc độ phản ứng ( $v$ ), chúng tôi sử dụng phương pháp tích phân - cố định thời gian ( $\Delta t$ ) [6] và được biểu diễn qua biểu thức sau:

$$v = \log \frac{A_0}{A_s} = (k_1 + k_2 \cdot C_{\text{HCHO}}) \cdot \Delta t = k_3 + k_4 \cdot C_{\text{HCHO}} \quad (3)$$

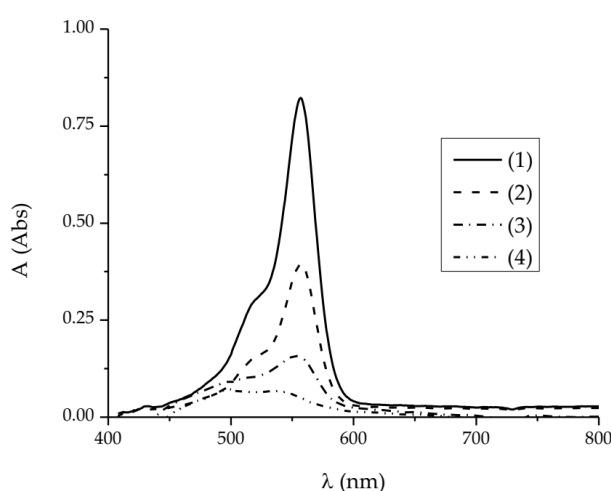
Với  $A_0$ ,  $A_s$  lần lượt là độ hấp thụ của RhB trong phản ứng nền và phản ứng có xúc tác trong khoảng thời gian  $\Delta t$ ;  $k_1$ ,  $k_2$  lần lượt là hằng số tốc độ của phản ứng nền và phản ứng có xúc tác.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Các điều kiện thích hợp của phản ứng

##### 3.1.1. Chọn lựa bước sóng hấp thụ thích hợp

Quét phổ hấp thụ của các hệ phản ứng khác nhau trong khoảng bước sóng từ 800 - 400 nm. Kết quả được biểu diễn trên hình 1.



**Hình 1.** Phổ hấp thụ của RhB trong những hệ phản ứng khác nhau.

- (1): Phổ hấp thụ của RhB trong môi trường  $H_2SO_4$ .  
 (2): Phổ hấp thụ của RhB trong môi trường  $H_2SO_4$  có mặt  $KBrO_3$ .  
 (3): Phổ hấp thụ của RhB trong môi trường  $H_2SO_4$  có mặt  $KBrO_3$  và formaldehyde 5 ppb.  
 (4): Phổ hấp thụ của RhB trong môi trường  $H_2SO_4$  có mặt  $KBrO_3$  và formaldehyde 50 ppb.

Điều kiện thí nghiệm (DKTN): Quét phổ từ 800 nm - 400nm;  $C_{RhB} = 8 \cdot 10^{-6} M$ ;  $C_{KBrO_3} = 8 \cdot 10^{-4} M$ ;  $C_{H_2SO_4} = 0,1 M$ ; nhiệt độ phòng; thời gian phản ứng ( $t_{pv}$ ) = 4 phút.

Kết quả hình 1 cho thấy độ hấp thụ giảm khi trong dung dịch có  $KBrO_3$  (đường 2) chứng tỏ đã có phản ứng giữa RhB và  $KBrO_3$ . Mặt khác, độ hấp thụ giảm mạnh khi có mặt nồng độ của formaldehyde (đường 3,4). Điều này đã cho thấy formaldehyde đóng vai trò xúc tác khiến phản ứng xảy ra nhanh hơn.

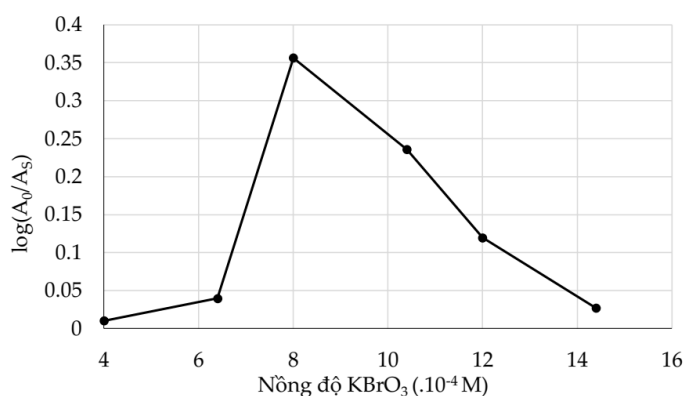
Dựa vào phổ hấp thụ trong hình 1, chúng tôi nhận thấy phổ hấp thụ đạt giá trị cực đại tại bước sóng  $\lambda_{max} = 557 \text{ nm}$ . Vì vậy, bước sóng 557 nm được lựa chọn trong các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.1.2. Chọn lựa nồng độ của RhB

Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ các chất phản ứng: RhB,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{H}^+$  và formaldehyde. Tuy nhiên, vì nồng độ RhB lớn hơn nhiều so với nồng độ formaldehyde nên sự thay đổi nồng độ RhB ảnh hưởng không đáng kể đến tốc độ phản ứng [6]; vì vậy, chúng tôi lựa chọn  $C_{\text{RhB}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  có độ hấp thụ  $A = 0,8223 \text{ Abs}$  cho tất cả các thí nghiệm.

### 3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ $\text{KBrO}_3$

Ảnh hưởng của  $\text{KBrO}_3$  đến tốc độ phản ứng nền và phản ứng có xúc tác được khảo sát trong khoảng từ  $4,0 \cdot 10^{-4} - 14,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Kết quả được biểu diễn như hình 2.



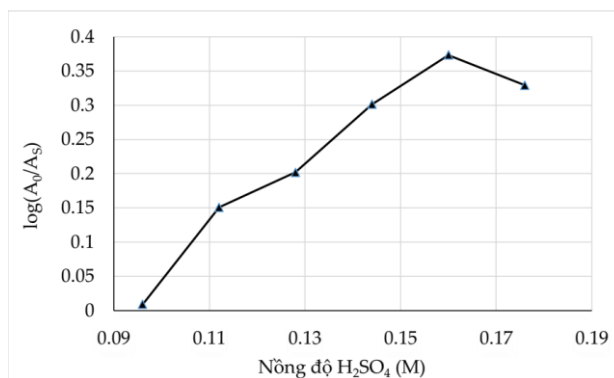
Hình 2. Ảnh hưởng của  $\text{KBrO}_3$  đến  $\log(A_0/A_S)$ .

ĐKTN:  $\lambda = 557 \text{ nm}$ ;  $C_{\text{RhB}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ M}$ ;  $C_{\text{HCHO}} = 50 \text{ ppb}$ ; nhiệt độ phòng;  $t_{\text{pt}} = 4 \text{ phút}$ .

Kết quả ở hình 2 cho thấy khi nồng độ  $\text{KBrO}_3$  tăng từ  $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  đến  $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  dẫn đến tốc độ phản ứng có xúc tác nhanh hơn so với phản ứng nền nên  $\log(A_0/A_S)$  tăng. Sau đó tốc độ phản ứng có xúc tác giảm dần nên  $\log(A_0/A_S)$  giảm. Vì thế, chúng tôi lựa chọn  $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  làm nồng độ  $\text{KBrO}_3$  cho các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ $\text{H}_2\text{SO}_4$

Ảnh hưởng của  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đến tốc độ phản ứng nền và phản ứng có xúc tác được khảo sát trong khoảng từ  $0,096 - 0,176 \text{ M}$ . Kết quả được biểu diễn như hình 3.



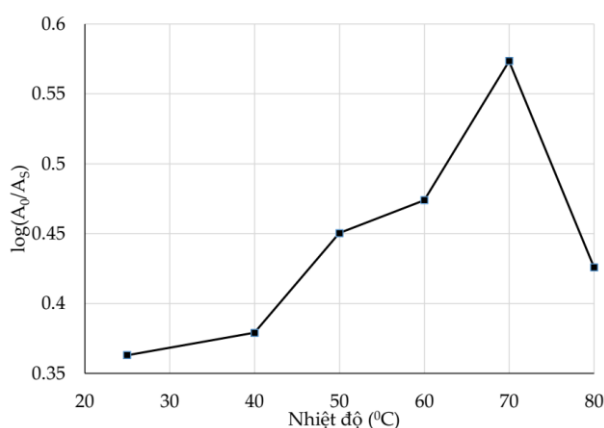
Hình 3. Ảnh hưởng của  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đến  $\log(A_0/A_S)$ .

ĐKTN:  $\lambda = 557 \text{ nm}$ ;  $C_{\text{RhB}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $C_{\text{KBrO}_3} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $C_{\text{HCHO}} = 50 \text{ ppb}$ ; nhiệt độ phòng;  $t_{\text{pt}} = 4 \text{ phút}$ .

Kết quả ở hình 3 cho thấy khi nồng độ  $H_2SO_4$  tăng từ 0,096 M đến 0,16 M dẫn đến tốc độ phản ứng có xúc tác nhanh hơn so với phản ứng nền nên  $\log(A_0/A_s)$  tăng. Sau đó, tốc độ phản ứng có xúc tác giảm nên  $\log(A_0/A_s)$  giảm. Vì thế, 0,16 M được lựa chọn làm nồng độ  $H_2SO_4$  cho các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.1.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng nền và phản ứng có xúc tác được khảo sát trong khoảng từ nhiệt độ phòng (khoảng 25 °C) đến 80 °C. Kết quả được biểu diễn như hình 4.



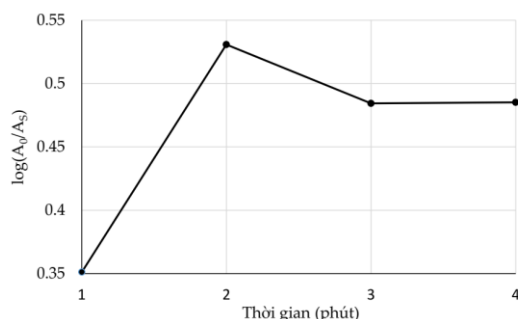
**Hình 4.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến  $\log(A_0/A_s)$ .

ĐKTN:  $\lambda = 557 \text{ nm}$ ;  $C_{RhB} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $C_{KBrO_3} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $C_{HCHO} = 50 \text{ ppb}$ ;  $C_{H_2SO_4} = 0,16 \text{ M}$ ;  $t_{pv} = 4 \text{ phút}$ .

Theo kết quả được biểu diễn như hình 4 cho thấy tốc độ phản ứng có xúc tác nhanh hơn so với tốc độ phản ứng nền khi tăng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 70 °C nên  $\log(A_0/A_s)$  tăng dần. Sau đó, giá trị  $\log(A_0/A_s)$  giảm ở nhiệt độ 80 °C. Do đó, nhiệt độ 70 °C được lựa chọn là nhiệt độ phù hợp cho các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.1.6. Ảnh hưởng của thời gian

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến tốc độ phản ứng nền và phản ứng có xúc tác được khảo sát trong khoảng thời gian 1 phút đến 4 phút. Kết quả được biểu diễn như hình 5.



**Hình 5.** Ảnh hưởng của thời gian đến  $\log(A_0/A_s)$ .

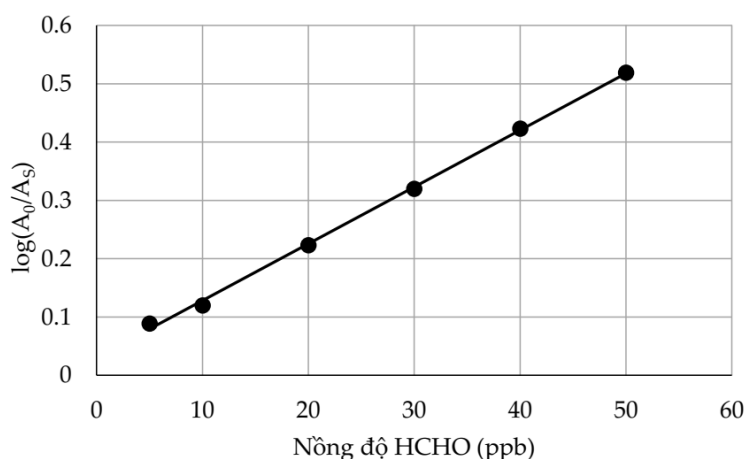
ĐKTN:  $\lambda = 557 \text{ nm}$ ;  $C_{RhB} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $C_{KBrO_3} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $C_{HCHO} = 50 \text{ ppb}$ ;  $C_{H_2SO_4} = 0,16 \text{ M}$ ; nhiệt độ 70 °C.

Kết quả như hình 5 cho thấy thời gian phản ứng 2 phút là phù hợp vì giá trị  $\log(A_0/A_s)$  cao nhất trong thời gian này. Vì thế, để thuận lợi cho việc tiến hành thí nghiệm, chúng tôi lựa chọn 2 phút làm thời gian phản ứng thích hợp của các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.2. Sự phụ thuộc giữa tốc độ phản ứng và nồng độ formaldehyde

Áp dụng các điều kiện thích hợp đã chọn, tiến hành đo độ hấp thụ của dung dịch phản ứng nền và phản ứng có xúc tác của formaldehyde trong khoảng từ 5 ppb đến 50 ppb. Phương trình hồi quy giữa  $\log(A_0/A_s)$  theo  $C_{HCHO}$  có dạng:

$$\log(A_0/A_s) = (0,0308 \pm 0,0054) + (0,0097 \pm 0,0002) \cdot C_{HCHO}$$



Hình 6. Đường biểu diễn sự phụ thuộc của  $\log(A_0/A_s)$  vào nồng độ formaldehyde.

ĐKTN:  $\lambda = 557 \text{ nm}$ ;  $C_{RhB} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $C_{KBrO_3} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $C_{H_2SO_4} = 0,16 \text{ M}$ ; nhiệt độ  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{pr} = 2 \text{ phút}$ .

Từ hình 6, chúng tôi có thể xác định được các thông số liên quan đến mối quan hệ giữa  $\log(A_0/A_s)$  và  $C_{HCHO}$  như sau:

- Hệ số tương quan ( $R$ ) = 0,9993;
- Độ lệch chuẩn của tín hiệu  $y$  trên đường chuẩn ( $S_y$ ) = 0,0071;
- Giới hạn phát hiện (LOD) = 2,19 ppb và giới hạn định lượng (LOQ) = 7,32 ppb.

### 3.3. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp

Độ tin cậy của phương pháp được đánh giá thông qua độ lặp lại (RSD) và độ thu hồi (Rev). Tiến hành đo lặp lại 3 lần đối với mỗi dung dịch formaldehyde chuẩn tự pha có nồng độ 15 ppb và 45 ppb. Kết quả thu được ở bảng 1.

**Bảng 1.** Kết quả đánh giá độ tin cậy của phương pháp.

$C_{\text{HCHO}}$ (ppb)	Thí nghiệm	$\log(A_0/A_s)$	$C_{\text{HCHO}}$ tìm thấy (ppb)	RSD (%)	Rev (%)
15	1	0,1636	13,70	4,34	96,13
	2	0,1743	14,80		
	3	0,1740	14,77		
	<b>Trung bình</b>		14,42		
45	1	0,4896	47,30	3,14	102,82
	2	0,4857	46,90		
	3	0,4635	44,61		
	<b>Trung bình</b>		46,27		

Theo Horwitz, khi xác định hàm lượng của chất phân tích trong nội bộ phòng thí nghiệm, giá trị  $RSD \leq \frac{1}{2} \cdot RSD_{\text{Horwitz}}$  thì kết quả chấp nhận được. Theo kết quả trong bảng 1, chúng tôi nhận thấy:

$$\text{Với } C_{\text{HCHO}} = 15 \text{ ppb thì } RSD < \frac{1}{2} \cdot 2^{1-0,5\log(15 \cdot 10^{-9})} = 15,02\%.$$

$$\text{Với } C_{\text{HCHO}} = 45 \text{ ppb thì } RSD < \frac{1}{2} \cdot 2^{1-0,5\log(45 \cdot 10^{-9})} = 12,76\%.$$

Kết quả so sánh ở trên cho thấy phương pháp có độ lặp lại tốt. Đồng thời, theo kết quả ở bảng 1, độ đúng của phương pháp đạt yêu cầu với độ thu hồi 96,13% - 102,82% (n = 3).

#### 4. KẾT LUẬN

Với các kết quả thu được ở trên, chúng tôi có thể đi đến những kết luận như sau:

- Đã tìm được các điều kiện thích hợp khi phân tích formaldehyde bằng phương pháp trắc quang – động học xúc tác sử dụng hệ phản ứng RhB - KBrO<sub>3</sub> trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> với xúc tác formaldehyde.

- Phương pháp có thể xác định formaldehyde trong khoảng nồng độ 7,32 - 50 ppb với hệ số tương quan (R) là 0,9993; giới hạn phát hiện (LOD) là 2,19 ppb và giới hạn định lượng (LOQ) là 7,32 ppb.

- Kết quả đánh giá độ tin cậy cho thấy phương pháp có độ lặp lại (RSD) và độ đúng (Rev) tốt:

+ Với  $C_{\text{HCHO}} = 15$  ppb: RSD = 4,34% và Rev = 96,13% (n = 3);

+ Với  $C_{\text{HCHO}} = 45$  ppb: RSD = 3,14% và Rev = 102,82% (n = 3).

## LỜI CẢM ƠN

Cảm ơn Phòng thí nghiệm Hóa Môi trường – Đại học Khoa học Huế đã tạo điều kiện thuận lợi để chúng tôi nghiên cứu đề tài này.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Tiêu chuẩn Việt Nam 7535-2:2010 (2010). *Da - xác định hàm lượng formaldehyt bằng phương pháp hóa học - Phần 2: Phương pháp so màu*, Bộ Khoa học và Công nghệ, Hà Nội.
- [2]. H. H. Çelik et al (2006). A review of the health effect of formaldehyde toxicity, *Hacettepe University*.
- [3]. X. Cui et al (2007). Kinetic spectrophotometric method for rapid determination of trace formaldehyde in foods, *Analytica Chimica Acta*, Vol 590, pp. 253 – 259.
- [4]. F. Gasparini et al (2008). A Simple and Green Analytical Method for the Determination of Formaldehyde, *J. Braz. Chem. Soc*, Vol 19, No 7, pp. 1531 – 1537.
- [5]. K. M. Lo, Y .L. Yung (2013). Integration of Headspace Solid Phase Micro – Extraction with Gas Chromatography for Quantitative Analysis of Formaldehyde, *Bull. Korean Chem. Soc*, Vol 34, No 1, pp. 139 – 142.
- [6]. D. Perez-Bendito, M. Silva (1988). *Kinetic methods in analytical chemistry*, Ellis Horwood Chichester, pp. 21 – 47.
- [7]. UNEP, International Labour Organization (ILO), WHO (1991). Formaldehyde: Health and Safety Guide, *WHO*, No 57.
- [8]. Z. Q. Zang, H.T. Yan, X. F. Yue (2004). Catalytic Determination of Trace Formaldehyde with a Flow Injection System Using the Indicator Reaction between Crystal Violet and Bromate, *Microchimica Acta*, Vol 146, pp. 259 – 263.



**DETERMINATION OF FORMALDEHYDE BY KINETIC CATALYTIC  
SPECTROPHOTOMETRIC METHOD USING THE REACTION SYSTEM  
KBrO<sub>3</sub> - RhB - HCHO IN SULFURIC ACID MEDIUM**

**Hoang Quoc Binh, Nguyen Van Ly\***

Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University

\*Email: nguyenvanly1955@gmail.com

**ABSTRACT**

This article is a study on the catalytic effect of formaldehyde on the rate of the oxidation of Rhodamine B (RhB) with potassium bromate (KBrO<sub>3</sub>) in sulfuric acid medium (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (formaldehyde as catalyst). The reaction rate was monitored spectrophotometrically by measuring the changes in absorbance of RhB solution at 557 nm. The effects of important parameters, such as concentration of reagents, reaction time and temperature, were studied. This method can determine formaldehyde in the range of 7,32 – 50,00 ppb with correlation coefficient of 0,9993 and limit of detection (LOD) of 2,19 ppb. The relative standard deviations for the determination of 15 and 45 ppb of formaldehyde were 4,34% and 3,14% (n = 3), respectively.

**Keywords:** formaldehyde; kinetic catalytic method; rhodamine B; spectrophotometry.



**Hoàng Quốc Bình** sinh ngày 05/06/1995 tại Phú Yên. Năm 2017, ông tốt nghiệp Cử nhân Sư phạm Hóa học tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế. Từ năm 2017 đến nay, ông là học viên Cao học, chuyên ngành Hóa Phân tích tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.



**Nguyễn Văn Ly** sinh ngày 25/12/1955 tại Nam Định. Năm 1978, ông tốt nghiệp Cử nhân tại trường Đại học Tổng hợp Huế. Năm 1997, ông tốt nghiệp Thạc sĩ Hóa học. Năm 2002, ông tốt nghiệp Tiến sĩ Hóa học, chuyên ngành Hóa Phân tích. Từ năm 1978 đến nay, ông là giảng viên tại trường Đại học Tổng hợp Huế, nay là trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Phân tích hóa học, phân tích môi trường, thực phẩm.

