

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH SELEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG - ĐỘNG HỌC XÚC TÁC

Nguyễn Văn Ly*, Nguyễn Thị Lương

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Huế

* Email: nguyenvanly1955@gmail.com

TÓM TẮT

Bài báo này nhằm nghiên cứu ảnh hưởng xúc tác của Se(IV) đến tốc độ phản ứng khi methylene blue (MB) bằng natri sunfua và định hướng cho việc xác định selen bằng phương pháp trắc quang động học xúc tác (TQ - ĐHXT). Tốc độ phản ứng được xác định bằng cách đo sự thay đổi độ hấp thụ của sản phẩm phản ứng theo thời gian tại bước sóng 663 nm. Ảnh hưởng của các thông số như nồng độ các chất phản ứng, môi trường phản ứng, nhiệt độ, thời gian và các ion cản trở đã được nghiên cứu và chọn lựa. Phương pháp đề xuất có thể xác định Se(IV) trong khoảng nồng độ 10 – 70 µg/L với hệ số tương quan là 0,992 và giới hạn phát hiện là 6,23 µg/L và độ lệch chuẩn tương đối sau 5 lần xác định lặp lại trên mẫu chuẩn là 1,17%.

Từ khóa: Động học - xúc tác, selen, trắc quang.

1. MỞ ĐẦU

Selen là một trong những nguyên tố vi lượng thiết yếu của cơ thể. Nó tồn tại trong đất, nước tự nhiên, trong thực vật và động vật, được cung cấp cho con người thông qua chế độ dinh dưỡng hàng ngày và qua một số loại dược phẩm có chứa selen. Trong cơ thể người, nó có thể tham gia vào các quá trình sinh hóa, cần thiết cho chức năng tế bào, tạo thành trung tâm hoạt hóa một số enzym. Trong công nghiệp selen được ứng dụng rộng rãi trong sản xuất cao su, chế tạo hợp kim thép, trong sản xuất thủy tinh, trong hóa chất... Bên cạnh những tác dụng có lợi thì selen cũng là một độc tố khi ở nhiệt độ cao [1].

Chính vì những ảnh hưởng và vai trò quan trọng của nó tới sự sống nên việc nghiên cứu selen ngày càng được quan tâm nhiều hơn. Có rất nhiều phương pháp đã được nghiên cứu và dùng để xác định selen như phương pháp sắc kí [7], phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật hidrua hóa [6], phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS [4], phương pháp khối phổ (MS) [5]... Trong số các phương pháp đó thì phương pháp trắc quang - động học xúc tác là phương pháp có độ nhạy và độ chọn lọc cao, quy trình phân tích đơn giản, chi phí phân tích thấp, có khả năng xác định selen trong các đối tượng khác nhau.

Trong bài báo này, chúng tôi thông báo những kết quả ban đầu về việc nghiên cứu xác định selen bằng phương pháp TQ - ĐHXT [3] dựa trên ảnh hưởng xúc tác của selen cho phản

ứng khử methylene blue bằng natri sunfua. Kết quả này định hướng cho việc xây dựng phương pháp xác định selen trong các đối tượng sinh học, môi trường.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị

- Máy quang phổ V630 UV/VIS Spectrometer Jasco (Nhật);
- Máy đo pH Toledo, MP 120, Thụy Sĩ;
- Máy cất nước 2 lần Aquatron, Thụy Sĩ;
- Cân phân tích hiệu Precisa XB 2204, độ chính xác 0,0001g.
- Các dụng cụ thủy tinh: pipet, ống nghiệm, bình định mức, ... được ngâm trong dung dịch HNO₃ và được tráng rửa bằng nước cất 2 lần trước khi dùng.

2.2. Hóa chất

Các dung dịch gốc: Natri sunfua 0,105M (PA; Liên xô), methylene blue 0,005M (PA; Liên Xô), dung dịch gốc Se(IV) 1.000 ppm (Merck).

Tất cả các hóa chất đều thuộc loại tinh khiết phân tích và được pha bằng nước cất 2 lần.

2.3. Cơ sở lý thuyết của phương pháp

Phương pháp dựa trên hiệu ứng xúc tác của Se(IV) đến phản ứng khử methylene blue bằng natri sunfua. Khi chưa có mặt chất xúc tác, phản ứng xảy ra với tốc độ chậm cho ra HMB không màu: $2MB + S^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2HMB + 2OH^- + S$

Khi nồng độ sunfua S²⁻ lớn, lưu huỳnh tạo thành từ phản ứng này sẽ kết hợp với S²⁻ tạo thành polysunfua: $S + S^{2-} \rightarrow [S...S]^{2-}$

Khi có mặt Se(IV), Se(IV) bị khử bởi S²⁻ tạo Se và kết hợp với các ion sunfua cho ra selenosunfua $Se + S^{2-} \rightarrow [S...Se]^{2-}$

Sau đó selenosunfua phản ứng với MB theo một cách tương tự như các ion sunfua: $2MB + [S...Se]^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2HMB + 2OH^- + S + Se$

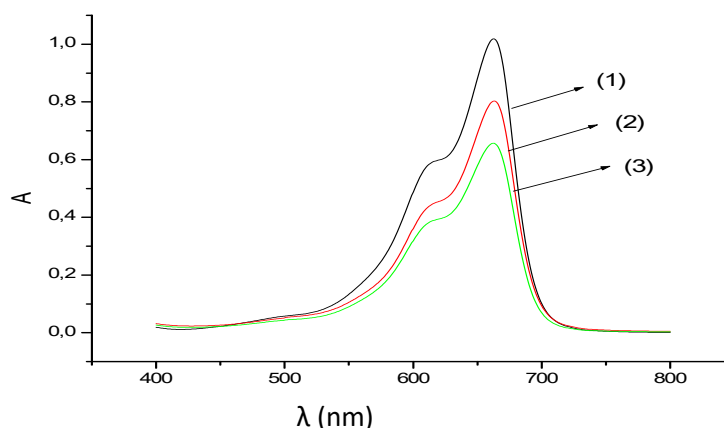
Các ion [S..Se]²⁻ phản ứng với MB nhanh hơn các ion S²⁻. Như vậy rõ ràng Se(IV) có tác dụng xúc tác cho phản ứng khử MB. Tốc độ phản ứng khử này tỷ lệ với nồng độ Se(IV) [3].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các điều kiện tối ưu của phản ứng

3.1.1. Bước sóng hấp thụ thích hợp

Ghi phổ hấp thụ của các dung dịch trong bình sau thời gian là 5 phút kể từ khi thêm MB trong khoảng bước sóng từ 400 nm đến 800 nm. Kết quả biểu diễn ở hình 1.



Hình 1. Các phổ hấp thụ của dung dịch MB

- (1): Phổ hấp thụ của dung dịch MB trong NaOH;
- (2): Phổ hấp thụ của dung dịch MB trong NaOH có mặt Na_2S ;
- (3): Phổ hấp thụ của dung dịch MB trong NaOH có mặt Na_2S và Se(IV)

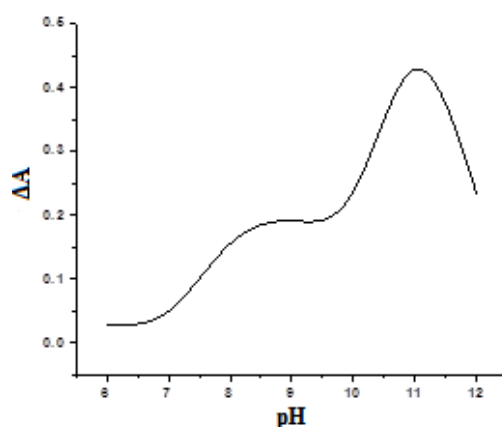
ĐKTN: $C_{\text{Na}_2\text{S}} = 10^{-2} \text{ M}$; $C_{\text{MB}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{NaOH}} = 10^{-2} \text{ M}$; $C_{\text{Se(IV)}} = 52 \mu\text{g/L}$, $t_{\text{phản}} = 5 \text{ phút}$; $\text{pH} = 12$.

Kết quả trong hình 1 cho thấy, độ hấp thụ giảm khi trong dung dịch có Na_2S (đường 2) chứng tỏ có phản ứng xảy ra giữa Na_2S và MB. Khi có mặt Se(IV) trong hỗn hợp phản ứng thì độ hấp thụ giảm nhanh hơn. Điều này chứng tỏ Se(IV) đã có tác dụng xúc tác đối với hệ phản ứng này.

Dựa vào hiệu số độ hấp thụ (ΔA) lớn nhất giữa phản ứng xúc tác và phản ứng nền, chúng tôi chọn bước sóng $\lambda = 663 \text{ nm}$ đo tốc độ phản ứng cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.1.2. Ảnh hưởng của pH

Methylene blue không đổi màu theo pH, tuy nhiên pH của môi trường có ảnh hưởng đáng kể đến tốc độ phản ứng khử MB bằng Na_2S . Trong thí nghiệm này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự thay đổi tốc độ phản ứng có xúc tác so với phản ứng nền theo hiệu số độ hấp thụ (ΔA). Khoảng pH từ 6 đến 12, dùng H_2SO_4 loãng để điều chỉnh pH.



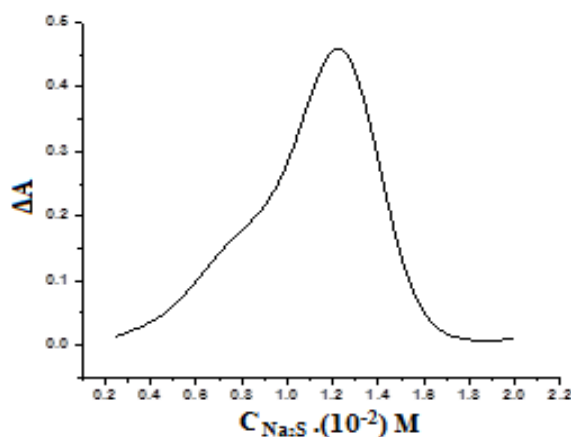
Hình 2. Độ lệch giá trị độ hấp thụ (ΔA) theo pH của phản ứng nền và phản ứng xúc tác.

$$ĐKTN: C_{Na_2S} = 10^{-2} M; C_{MB} = 2 \cdot 10^{-5} M; C_{Se(IV)} = 52 \mu g/L; t_{p\grave{a}t} = 5 \text{ phút}$$

Kết quả ở hình 2 ta thấy, trong khoảng pH < 7, ΔA thay đổi không đáng kể. Từ pH = 8 - 11, ΔA bắt đầu tăng và có giá trị lớn nhất tại pH = 11. Sau đó ΔA lại giảm theo chiều tăng của pH. Vì vậy, pH = 11 là giá trị thích hợp được chọn.

3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ Na_2S

Trong thí nghiệm này chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Na_2S trong khoảng nồng độ từ $2,5 \cdot 10^{-3} M$ đến $2 \cdot 10^{-2} M$.



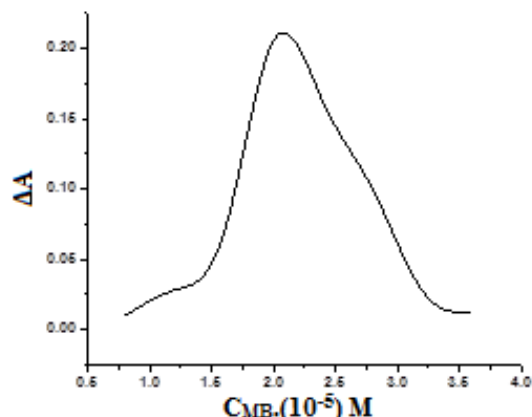
Hình 3. Độ lệch giá trị độ hấp thụ theo nồng độ Na_2S của phản ứng nền và phản ứng xúc tác

$$ĐKTN: C_{MB} = 2 \cdot 10^{-5} M; C_{Se(IV)} = 52 \mu g/L; t_{p\grave{a}t} = 5 \text{ phút}; pH = 11$$

Kết quả ở hình 3 cho thấy: khi tăng nồng độ Na_2S từ $0,25 \cdot 10^{-2} M$ đến $1,25 \cdot 10^{-2} M$ thì tốc độ phản ứng xúc tác tăng nhanh hơn tốc độ phản ứng nền, nên ΔA tăng. Còn khi nồng độ Na_2S lớn hơn $1,25 \cdot 10^{-2} M$ thì tốc độ phản ứng xúc tác tăng chậm dần so với phản ứng nền, nên ΔA giảm. Vì vậy chúng tôi chọn $C_{Na_2S} = 1,25 \cdot 10^{-2} M$ là nồng độ thích hợp nhất.

3.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ thuốc thử MB

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ MB chúng tôi tiến hành khảo sát trong khoảng nồng độ $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Kết quả thu được ở hình 4.



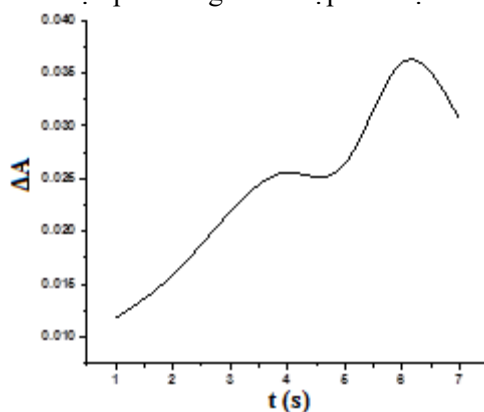
Hình 4. Độ lệch giá trị độ hấp thụ theo nồng độ MB của phản ứng nền và phản ứng xúc tác.

$$DKTN: C_{Na_2S} = 1,25 \cdot 10^{-2}; C_{Se(IV)} = 52 \mu\text{g/L}; t_{p\ddot{u}} = 5 \text{ phút}; pH = 11$$

Kết quả trên hình 4 cho thấy rằng, khi tăng nồng độ MB từ $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ đến $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ thì tốc độ phản ứng xúc tác tăng nhanh hơn tốc độ phản ứng nền, nên ΔA tăng. Còn khi nồng độ MB lớn hơn $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ thì tốc độ phản ứng xúc tác tăng chậm dần so với phản ứng nền, nên ΔA giảm. Vì vậy chúng tôi chọn $C_{MB} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ là nồng độ thích hợp.

3.1.5. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Tiến hành đo độ hấp thụ của dung dịch phản ứng nền và phản ứng xúc tác trong thời gian từ 1 - 7 phút, với các điều kiện phản ứng thích hợp đã chọn. Kết quả thu được ở hình 5.



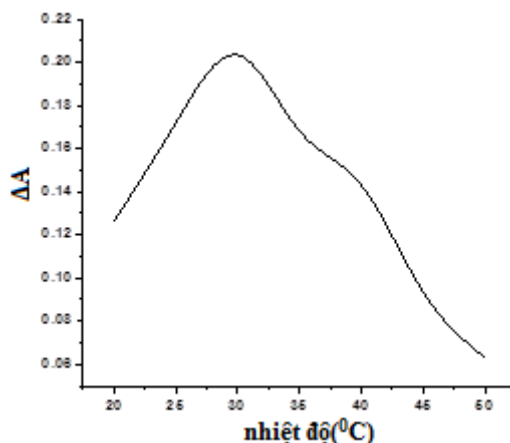
Hình 5. Độ lệch giá trị độ hấp thụ của phản ứng nền và phản ứng xúc tác theo thời gian

$$DKTN: C_{Na_2S} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}; C_{MB} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}; C_{Se(IV)} = 52 \mu\text{g/L}; pH = 11$$

Từ hình 5 ta thấy tốc độ phản ứng tăng dần khi tăng thời gian phản ứng, đến phút thứ 6 thì tốc độ phản ứng đạt cực đại. Sau đó tốc độ giảm dần khi thời gian phản ứng tăng lên. Do đó chúng tôi chọn thời gian để đo tốc độ phản ứng là 6 phút.

3.1.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Tốc độ phản ứng hóa học chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố trong đó có nhiệt độ. Để khảo sát yếu tố này đến tốc độ của phản ứng xúc tác chúng tôi tiến hành đo độ hấp thụ của dung dịch phản ứng nền và phản ứng xúc tác ở các khoảng nhiệt độ khác nhau. Kết quả thu được ở hình 6.



Hình 6. Độ lệch giá trị độ hấp thụ của phản ứng nền và phản ứng xúc tác theo nhiệt độ

ĐKTN: $C_{Na_2S} = 1,25 \cdot 10^{-2} M$; $C_{MB} = 2 \cdot 10^{-5} M$; $C_{Se(IV)} = 52 \mu g/L$; $t_{pư} = 6 \text{ phút}$; $pH = 11$

Từ kết quả hình 6 cho thấy nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng mạnh đến tốc độ phản ứng. Nhiệt độ càng cao tốc độ phản ứng xảy ra càng nhanh nhưng đến 30°C tốc độ phản ứng chậm dần. Độ chênh lệch ΔA đạt giá trị lớn nhất tại 30°C. Do đó chúng tôi chọn nhiệt độ thích hợp cho việc xác định tốc độ là 30°C.

3.2. Ảnh hưởng của các chất gây cản trở

3.2.1. Ảnh hưởng các ion cản trở

Kết quả khảo sát ảnh hưởng cản trở của một số anion và cation thường gặp trong một số đối tượng sinh học, môi trường thu được ở bảng 1. Giới hạn ion cản ứng với nồng độ chất gây cản có mặt làm thay đổi > 10% tín hiệu so với mẫu không có mặt của ion gây cản.

Bảng 1. Giới hạn nồng độ cho phép của các ion gây cản trở đối với phép xác định

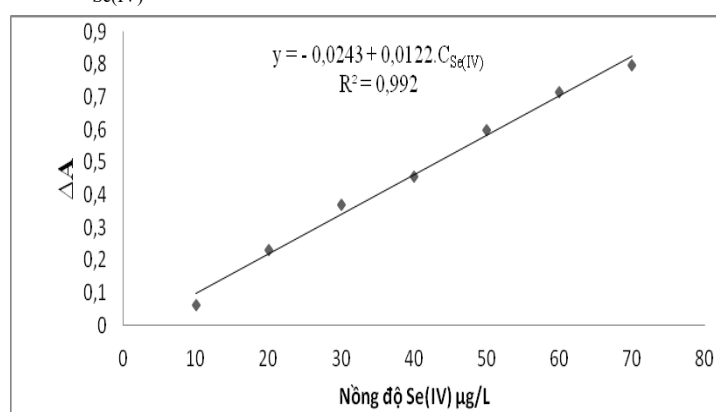
STT	Ion cản	Giới hạn ion cản (ppm)	Tỉ số ion cản ($C_{\text{cản}}/C_{Se(IV)}$)
1	Na^+ , K^+ , NO_3^-	314	6038
2	Ca^{2+} , Mg^{2+}	98	1884
3	Al^{3+} , Fe^{3+}	5,8	111
4	Zn^{2+}	4,6	88
5	Cu^{2+} , Cr^{3+}	0,4	7,7

ĐKTN: $C_{Na_2S} = 1,25 \cdot 10^{-2} M$; $C_{MB} = 2 \cdot 10^{-5} M$; $C_{Se(IV)} = 52 \mu g/L$; $t_{pư} = 6 \text{ phút}$; $pH = 11$; $t = 30^\circ C$

Phản ứng giữa MB và Na_2S bị ảnh hưởng lớn bởi các ion kim loại, các ion kim loại có thể phản ứng với Na_2S hoặc xúc tác cho phản ứng giữa MB và Na_2S . Vì vậy sự có mặt của các ion kim loại với nồng độ khác nhau làm cho tốc độ phản ứng không ổn định. Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng EDTA như là một tác nhân che để hạn chế ảnh hưởng của các ion cản. Kết quả khảo sát cho thấy khi thêm một lượng EDTA có nồng độ $2,5 \cdot 10^{-3}$ M thì độ ổn định của các dung dịch có nồng độ ion kim loại cản khác nhau ít thay đổi hơn. Vì vậy, chúng tôi sử dụng dung dịch EDTA có nồng độ $0,25 \cdot 10^{-2}$ M như là một tác nhân loại ảnh hưởng cản trở của các ion kim loại.

3.3. Khoảng tuyến tính, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng

Áp dụng các điều kiện tối ưu đã chọn và tiến hành đo độ hấp thụ của dung dịch Se(IV) nồng độ trong khoảng 10 - 70 $\mu\text{g/L}$. Xây dựng phương trình đường chuẩn và vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\Delta A - C_{\text{Se(IV)}}$.



Hình 7. Đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ Se(IV)

ĐKTN: $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$; $C_{\text{Na}_2\text{S}} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $C_{\text{MB}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $t_{\text{ph}} = 6 \text{ phút}$; $\text{pH} = 11$; $t = 30^\circ\text{C}$

Từ phương trình có thể rút ra kết luận như sau trong khoảng nồng độ Se(IV) từ 10 - 70 $\mu\text{g/L}$ mối quan hệ giữa ΔA và $C_{\text{Se(IV)}}$ tuyến tính tốt ($R = 0,992$). Theo đường chuẩn này, giới hạn phát hiện (LOD) là 6,23 $\mu\text{g/L}$ và giới hạn định lượng (LOQ) là 20,77 $\mu\text{g/L}$.

3.4. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp

3.4.1. Độ lặp lại

Tiến hành đo lặp lại ($n = 5$) mẫu dung dịch Se(IV) có nồng độ là 35 $\mu\text{g/L}$. Kết quả thu được ở bảng 2. Kết quả cho thấy phương pháp có độ chính xác cao.

Bảng 2. Các kết quả phân tích lặp lại trên mẫu Se(IV)

Thí nghiệm	ΔA	$C_{Se(IV)}$ ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%)
1	0,4413	35,45	1,17
2	0,4537	36,34	
3	0,4540	36,36	
4	0,4469	35,85	
5	0,4480	35,93	

ĐKTN: $\lambda_{max} = 663 \text{ nm}$; $C_{Na_2S} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $C_{MB} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $t_{p\ddot{u}} = 6 \text{ phút}$; $pH = 11$; $t = 30^{\circ}\text{C}$

3.4.2. Độ đúng

Độ đúng của phương pháp phân tích được đánh giá bằng cách phân tích mẫu thật (mẫu đất) được thêm chuẩn Se(IV). Mẫu được xử bằng phương pháp vô cơ hóa khô [2]. Hàm lượng selen được xác định theo các điều kiện đã tìm được. Kết quả phân tích thu được trong bảng sau:

Khối lượng mẫu ban đầu (g)	Hàm lượng selen xác định được ($\mu\text{g/g}$)		
	X_1	X_2	X_3
2	0,1250	0,3653	0,4833

Với : X_1 : Hàm lượng Se(IV) đưa vào mẫu

X_2 : Hàm lượng Se(IV) xác định được trên mẫu thật

X_3 : Hàm lượng Se(IV) xác định được trên mẫu thật thêm chuẩn

Kết quả cho thấy phương pháp có độ đúng đạt yêu cầu với $Rev = 94,4\%$.

4. KẾT LUẬN

Với các kết quả đã thu được như trên, có thể đi đến kết luận như sau:

- Đã tìm được các điều kiện thích hợp và nồng độ giới hạn của các chất cản trở để phân tích Se(IV) bằng phương pháp trắc quang - động học xúc tác

- Kết quả đánh giá độ tin cậy của phương pháp cho thấy phương pháp có độ chính xác và độ đúng tốt với $RSD = 1,17 \%$ và $Rev = 94,4\%$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Đàm Trung Bảo, Đặng Hồng Thuý (1983). *Selen trong sinh học*, NXB Y học, Hà Nội, Tr. 5 - 95, 115 - 117.
- [2]. Phạm Luận. *Kỹ thuật lấy mẫu và xử lý mẫu*, NXB ĐHQG Hà Nội.
- [3]. Gokmen G. và Abdelqader E. (1994). Determination of selenium in biological matrices using a kinetic catalytic method, *Analyst*, April, Vol.119, pp. 703-708
- [4]. Huseyin AfSar, Reqat Apak, Izzet Tor (1989). Spectrophotometric determination of selenium with 2-mercaptoethanol, *Analyst*, October, Vol.114, pp. 1319-1321
- [5]. Kawano T. Nishide A. , Okutsu K. , Minami H. , Zhang Q. , Inoue S. , Atsuya I. (2005). Determination of selenium in biological same by slurry sampling-electrothermal vaporization-in situ fusion-isotope dilution-microwave-induced nitrogen plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta*, Part B, 60, pp. 327-331.
- [6]. Maleki N. , Safavi A. , Mahdi D. M. (2005). Determination of in water and soil by hydride generation atomic absorption spectrometry using solid reagents, *Talanta*, 66, pp. 858-862
- [7]. Sasi S. Kannamkumarat, Kazimierz Wrobel, Katarzyna Wrob, Anne Vonderheide, Joseph A. Caruso (2002). HPLC–ICP–MS determination of selenium distribution and speciation in different types of nut, *Anal Bioanal Chem*, 373, pp. 454-460

DETERMINATION OF SELENIUM BY CATALYTIC KINETIC SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

NguyenVan Ly*, Nguyen Thi Luong

Department of Chemistry, Hue University of Sciences

* Email: nguyenvanly1955@gmail.com

ABSTRACT

A simple and sensitive catalytic kinetic spectrophotometric method was developed for the determination of selenium. The method is based on the catalytic effect of selenium on the reaction of methylene blue (MB) with sodium sulfide. The reaction was monitored spectrophotometrically by measuring the decrease in absorbance of methylene blue at 663 nm. The effects of important parameters such as reaction time, concentration of reagents, pH and foreign ions on the reaction rate were studied. A plot of absorbance versus selenium concentration constituted the calibration graph, which was linear in the range 10 -70 µg/L selenium with detective limitation of 6,23 µg/L. The relative standard deviation of the determination is 1.17% (n=5).

Keywords: Catalytic, kinetic, selenium, spectrophotometric method.