BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN HOÁ HỌC

LÊ THỊ VINH HẠNH

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA THUỐC NỔ TNT TRÊN CÁC VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC KHÁC NHAU NHẰM ỨNG DỤNG TRONG PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2014

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN HOÁ HỌC

LÊ THỊ VINH HẠNH

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA THUỐC NỔ TNT TRÊN CÁC VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC KHÁC NHAU NHẰM ỨNG DỤNG TRONG PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

Chuyên ngành: **Hóa Lý thuyết và Hóa lý**

Mã số: **62.44.31.01**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS. TS Vũ Thị Thu Hà
2. GS. TS Lê Quốc Hùng

Hà Nội – 2014

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi và không trùng lặp với bất kỳ công trình khoa học nào khác. Các số liệu, kết quả trong luận án là trung thực, chưa từng được công bố trên bất kỳ tạp chí nào đến thời điểm này ngoài những công trình của tác giả.

Hà Nội, ngày 12 tháng 11 năm 2014

Tác giả luận án

LỜI CẢM ƠN

Tác giả xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và lòng kính trọng đối với Thầy Cô hướng dẫn: PGS. TS. Vũ Thị Thu Hà và GS.TS Lê Quốc Hùng bởi những chỉ dẫn quý báu về phương pháp luận và định hướng nghiên cứu để luận án được hoàn thành.

Tác giả cũng bày tỏ lời cảm ơn đối với Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi về cơ sở vật chất và thời gian để tác giả hoàn thành luận án.

Tác giả xin trân trọng cảm ơn các nhà khoa học và các đồng nghiệp trong Phòng ứng dụng Tin học trong nghiên cứu Hóa học đã đóng góp các ý kiến xây dựng và trao đổi về các vấn đề lý thuyết cũng như thực tiễn để luận án được hoàn thiện.

Tác giả cũng xin chân thành cảm ơn các thủ trưởng và các bạn đồng nghiệp tại Khoa Hóa lý – Kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự đã tạo điều kiện về thời gian, cũng như những đóng góp quý báu về chuyên môn trong suốt quá trình thực hiện và bảo vệ luận án.

Cuối cùng tác giả xin bày tỏ lời cảm ơn sâu sắc nhất đến gia đình, người thân và bạn bè đã luôn chia sẻ, động viên tinh thần những lúc khó khăn và là nguồn cổ vũ không thể thiếu đối với tác giả trong suốt quá trình thực hiện luận án này.

Tác giả Luận án

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN ..... **I**
LỜI CẢM ƠN ..... **II**
MỤC LỤC ..... **III**
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT ..... **VIII**
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU ..... **X**
DANH MỤC CÁC BẢNG ..... **XIII**
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ ..... **XV**
MỞ ĐẦU **1**
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN **7**
1.1 GIỚI THIỆU CHUNG VỀ THUỐC NỔ TNT **7**
1.1.1 Tính chất điện hóa của TNT **7**
1.1.2 Ứng dụng của điện hóa trong việc xử lý và phân tích TNT **10**
1.1.3 Vai trò của môi trường làm việc trong nghiên cứu tính chất điện hóa của TNT **10**
1.2 CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TNT **11**
1.2.1 Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) **11**
1.2.2 Phương pháp sắc ký khí **13**
1.2.2.1 Phương pháp sắc ký khí (GC) *13*
1.2.2.2 Phương pháp sắc ký khí phân giải cao (HRGC) *15*
1.2.3 Một số phương pháp khác **15**
1.3 PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE PHÂN TÍCH TNT **17**
1.3.1 Một số điện cực làm việc dùng trong phương pháp Von-Ampe **17**
1.3.1.1 Điện cực rắn *17*
1.3.1.2 Điện cực biến tính bởi chất lỏng ion *19*
1.3.1.3 Vi điện cực *26*
1.3.1.4 Một số loại điện cực làm việc khác *29*

1.3.2 Phân tích TNT bằng phương pháp Von-Ampe 31
1.3.2.1 Phương pháp Von-Ampe sóng vuông (SWV) 32
1.3.2.2 Phương pháp Von-Ampe xung vi phân (DPV).....34
1.3.2.3 Phương pháp Von-Ampe thế vòng (CV) 36
1.3.2.4 Phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ (AdSV).....38
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM.....42
2.1 THIẾT BỊ, DỤNG CỤ VÀ VẬT LIỆU.....42
2.1.1 Thiết bị và dụng cụ.....42
2.1.2 Vật liệu chế tạo điện cực.....43
2.2 HÓA CHẤT.....43
2.2.1 Hóa chất tinh khiết.....43
2.2.2 Các dung dịch 44
2.2.2.1 Dung dịch gốc.....44
2.2.2.2 Dung dịch điện li 45
2.3 CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC 45
2.3.1 Điện cực thường.....45
2.3.1.1 Điện cực glassy cacbon (GC).....45
2.3.1.2 Điện cực vàng (Au).....45
2.3.2 Điện cực biến tính.....47
2.3.3 Vi điện cực.....49
2.4 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....51
2.4.1 Nghiên cứu đặc tính Von-Ampe của điện cực bằng phương pháp Von-Ampe tuần hoàn (CV).....51
2.4.2 Nghiên cứu tính chất điện hóa của TNT bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ xung vi phân (AdSV-DPV) 53
2.4.3 Phương pháp xử lý số liệu 54
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....55
3.1 ĐIỆN CỰC THƯỜNG 55
3.1.1 Khảo sát đặc tính điện hóa của các điện cực thường.....55

3.1.1.1 Ảnh hưởng của việc hoạt hóa bề mặt điện cực đến khả năng làm việc của điện cực thường *55*

3.1.1.2 Nghiên cứu đặc tính Von-Ampe tuần hoàn trên các điện cực thường *56*

3.1.2 Khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các điện cực thường 58

3.1.2.1 Khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trên các điện cực thường *58*

3.1.2.2 Khảo sát ảnh hưởng của dung dịch nền đến tín hiệu điện hóa của TNT trên điện cực thường. *60*

3.1.2.3 Khảo sát ảnh hưởng của sự khuếch tán TNT trong dung dịch trên điện cực thường *63*

3.1.2.4 Khảo sát ảnh hưởng của sự hấp phụ TNT trên bề mặt điện cực thường *64*

3.1.2.5 Khảo sát độ lặp lại của các điện cực thường *66*

3.1.2.6 Khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trong dung dịch ở điều kiện tối ưu *67*

3.2 ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH 70

3.2.1 Điện cực biến tính với chất lỏng ion [C_4min][BF_4] (CpC_4mim) 70

3.2.1.1 Nghiên cứu đặc tính Von-Ampe tuần hoàn trên các điện cực biến tính CpC_4mim *70*

3.2.1.2 Khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trên điện cực biến tính CpC_4mim *73*

3.2.1.3 Khảo sát ảnh hưởng của sự khuếch tán TNT trong dung dịch điện ly trên điện cực biến tính CpC_4mim *74*

3.2.1.4 Khảo sát ảnh hưởng của sự hấp phụ TNT trên bề mặt điện cực biến tính CpC_4mim *75*

3.2.1.5 Khảo sát độ lặp lại của các điện cực biến tính CpC_4mim.....77
3.2.1.6 Khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trong dung dịch ở điều kiện tối ưu trên điện cực biến tính CpC_4mim.....78
3.2.2 Điện cực biến tính với chất lỏng ion [TOMA][C_1C_1N] (CpTOMA).....80
3.2.2.1 Nghiên cứu đặc tính Von-Ampe tuần hoàn trên các điện cực biến tính CpTOMA 80
3.2.2.2 Khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trên điện cực biến tính CpTOMA.....82
3.2.2.3 Khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trong dung dịch ở điều kiện tối ưu trên điện cực biến tính CpTOMA 83
3.3 VI ĐIỆN CỰC.....86
3.3.1 Khảo sát đặc tính điện hóa của các vi điện cực.....86
3.3.1.1 Ảnh hưởng của việc hoạt hóa bề mặt điện cực đến khả năng làm việc của vi điện cực 86
3.3.1.2 Nghiên cứu đặc tính Von-Ampe tuần hoàn trên các vi điện cực.....88
3.3.2 Khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các vi điện cực. 93
3.3.2.1 Khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trên các vi điện cực.....93
3.3.2.2 Khảo sát ảnh hưởng của dung dịch nền đến tín hiệu điện hóa của TNT trên vi điện cực.....94
3.3.2.3 Khảo sát ảnh hưởng của sự khuếch tán TNT trong dung dịch trên vi điện cực. 98
3.3.2.4 Khảo sát ảnh hưởng của sự hấp phụ TNT trên bề mặt vi điện cực......99

3.3.2.5 Khảo sát độ lặp lại của các vi điện cực.....*100*
3.3.2.6 Khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trong dung dịch ở điều kiện tối ưu trên vi điện cực......*102*
3.4 ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA TNT VÀ ỨNG DỤNG CHO VIỆC PHÁT HIỆN TNT 105
3.4.1 So sánh các điện cực chế tạo từ vật liệu cacbon 105
3.4.2 Thử nghiệm phát hiện TNT trong chất lỏng ion. 108
3.4.2.1 Khảo sát thời gian bay hơi của aceton trong IL *108*
3.4.2.2 Khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trên vi điện cực ViC2 trong môi trường chất lỏng ion.....*109*
3.4.2.3 Khảo sát ảnh hưởng của môi trường IL khác nhau đến tín hiệu Von-Ampe của TNT trên điện cực ViC2.....*110*
3.4.2.4 Khảo sát ảnh hưởng của sự khuếch tán TNT trong môi trường IL trên điện cực ViC2.....*111*
3.4.2.5 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ TNT trên điện cực ViC2 trong môi trường IL *112*
3.4.2.6 Khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trong môi trường IL ở điều kiện tối ưu. *113*
3.4.3 Thử nghiệm sử dụng điện cực biến tính trong phân tích mẫu thực.....114
KẾT LUẬN 117
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ 119
TÀI LIỆU THAM KHẢO 120

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Viết tắt	Ý nghĩa	
	Tiếng Việt	**Tiếng Anh**
AdSV	Von-Ampe hấp phụ hòa tan	Adsorptive Stripping Voltammetry
CE	Điện cực đối	Counter Electrode
CNT	Ống cacbon kích thước nano	Carbon Nanotube
Cp	Bột Cacbon	Carbon powder
CPE	Điện cực cacbon bột nhão	Carbon paste electrode
CV	Von-Ampe thế vòng	Cyclic Voltammetry
DPV	Von-Ampe xung vi phân	Differential Pulse Voltammetry
Gc	Sắc ký khí	Gas chromatography
GDMS	Phổ khối dẫn điện phát sáng	Glow discharge MS
GN	Tấm graphen kích thước nano	Graphene Nanosheet
GO	Oxít graphen	Graphene Oxide
HPLC	Sắc ký lỏng hiệu năng cao	High-performance liquid chromatography
HRGC	Sắc ký khí phân giải cao	High-Resolution Gas Chromatography
IDMS	Phổ khối pha loãng ion	Ion dilution MS
IL	Chất lỏng ion	Ionic Liquid
ILCPE	Điện cực cacbon bột nhão biến tính chất lỏng ion	Ionic liquid carbon paste electrode
IMS	Phổ độ linh động ion	Ion mobility spectrometry
LOD	Giới hạn phát hiện	Limit of detection
LOQ	Giới hạn định lượng	Limit of Quantitation
LSV	Von-Ampe thế tuyến tính	Linear Scan Voltammetry
MIP	Polyme in phân tử	Molecular Imprinted Polymers
MS	Phổ khối	Mass spectrometry

MWCNT	Ống cacbon nano đa lớp	Multi Wall Carbon Nanotubes
OMC	Cacbon mao quản trung bình trật tự.	Ordered Mesoporus Carbon
Ox	Chất oxy hóa	Oxidizer
Pa	Dầu Parafin	Paraffin oil
PBS	Dung dịch đệm phốt phát	Photphate Buffer Solution
RE	Điện cực so sánh	Reference Electrode
Red	Chất khử	Reductant
RSD	Độ lệch chuẩn tương đối	Relative Standard Deviation
SD	Độ lệch chuẩn	Standard Deviation
SE	Độ sai chuẩn	Standard Error
SWV	Von-Apme sóng vuông	Square Wave Voltammetry
WE	Điện cực làm việc	Working Electrode

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU

Ký hiệu	Ý nghĩa
TNT	2,4,6-trinitro toluen
2,6-DNT	2,6-dinitrotoluene
2,4-DNT	2,4-dinitrotoluene
2-NT	2-nitrotoluene
4-NT	4-nitrotoluene
RDX	Hexogen
PETN	1,3-Dinitrato-2,2-bis (nitratomethyl)propane
Tetryl	2,4,6-trinitrophenyl-N-methylnitramine
HMX	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane
$[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$	Tributyl-(methoxylethyl) phosphonium bis (pentafluoroethansulfonyl) amide
$[TOMA][C_1C_1N]$	Trioctyl methyl ammonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide
$[C_4mim][BF_4]$	1-Butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate
TBAB	Tetrabutylammonium bromide
GC	Điện cực glassy cacbon
Au	Điện cực vàng thường
CpC_4mim	Điện cực biến tính từ bột cacbon bột nhão, parafin và chất lỏng ion $[C_4mim][BF_4]$
CpTOMA	Điện cực biến tính từ bột cacbon bột nhão, parafin và chất lỏng ion $TOMAC_1C_1N$
ViC1	Vi điện cực cacbon fiber dạng tổ hợp ngẫu nhiên
ViC2	Vi điện cực cacbon fiber dạng tổ hợp tuyến tính
ViAu	Vi điện cực vàng
Ag/AgCl	Điện cực so sánh bạc bạc clorua
v	Tốc độ quét thế
U_1	Thế ban đầu
U_2	Thế kết thúc
Imax	Dòng tối đa

J	Mật độ dòng
E	Điện thế
E_{pa}	Điện thế píc anôt
E_{pc}	Điện thế píc catot
$\triangle E_P$	Hiệu điện thế píc anôt và píc catôt
E_p	Thế đỉnh píc
$E_{1/2}$	Thế bán sóng
t^0_{nc}	Nhiệt độ nóng chảy
d	Khối lượng riêng
M	Khối lượng phân tử
T	Nhiệt độ
R	Hằng số khí lý tưởng
F	Số Faraday
n	Số electron trao đổi
m	Số lượng vi điện cực đơn
t	Thời gian
I_p	Dòng píc
I	Cường độ dòng điện
I_F	Dòng Faraday
I_C	Dòng tụ điện
D	Hệ số khuếch tán
D_i	Hệ số khuếch tán chất i
D_O	Hệ số khuếch tán chất oxy
m_i	Hệ số chuyển khối của chất i
C	Nồng độ của chất phản ứng
C_i	Nồng độ chất i
A	Diện tích bề mặt điện cực
r_0	Bán kính điện cực
δ	Bề dày lớp khuếch tán
$i_{ss,don}$	Dòng ổn định của vi điện cực đơn

$i_{ss,array}$	Dòng ổn định của vi điện cực mảng
Γ_i	Lượng chất i hấp phụ trên bề mặt điện cực
$\Gamma_i(t)$	Lượng chất i hấp phụ trên bề mặt điện cực tại thời điểm t
Γ_s	Lượng chất hấp phụ bão hòa trên bề mặt điện cực

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1 Một số kết quả phát hiện TNT bằng phương pháp HPLC 12
Bảng 1.2 Một số kết quả phát hiện TNT bằng phương pháp Gc 14
Bảng 1.3 Một số kết quả phát hiện TNT bằng phương pháp HRGC 15
Bảng 1.4 Một số kết quả phát hiện TNT bằng phương pháp khác nhau 16
Bảng 1.5 Một số tính chất cơ bản của IL 20
Bảng 1.6 Quá trình điện cực của các dung môi IL 21
Bảng 1.7 Tổng hợp các kết quả phát hiện TNT trên các vật liệu từ cacbon. 29
Bảng 2.1 Bảng tỉ lệ khối lượng thành phần các điện cực CpC_4mim. 47
Bảng 2.2 Bảng tỉ lệ khối lượng thành phần các điện cực CpTOMA. 48
Bảng 3.1 Mật độ dòng píc khử của TNT 30 ppm trên các điện cực thường trong các dung dịch nền khác nhau. 61
Bảng 3.2 Mật độ dòng ở các giá trị pH khác nhau của dung dịch PBS trên điện cực GC. 62
Bảng 3.3 Giá trị thống kê độ lặp lại của các điện cực thường.....67
Bảng 3.4 Bảng các điều kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên điện cực thường. 68
Bảng 3.5 Bảng số liệu khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT (ppm) trên hai loại điện cực. 69
Bảng 3.6 Giá trị thống kê độ lặp lại của các điện cực biến tính CpC_4mim. 78
Bảng 3.7 Bảng điều kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các điện cực biến tính CpC_4mim. 78
Bảng 3.8 Bảng số liệu khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên điện cực biến tính CpC_4mim. 80
Bảng 3.9 Bảng điều kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các điện cực biến tính CpTOMA. 84

Bảng 3.10 Bảng số liệu khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên điện cực biến tính CpTOMA. 85
Bảng 3.11 So sánh kết quả khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên điện cực CPE biến tính bởi các IL khác nhau. 85
Bảng 3.12 Mật độ dòng trên các vi điện cực của dung dịch TNT trong các dung dịch điện ly khác nhau. 96
Bảng 3.13 Bảng giá trị mật độ dòng của dung dịch TNT 30ppm trên vi điện cực ViC1 và ViC2 trong PBS ở các pH khác nhau. 97
Bảng 3.14 Giá trị thống kê độ lặp lại của các vi điện cực. 101
Bảng 3.15 Các điều kiện tối ưu của quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các vi điện cực. 102
Bảng 3.16 Bảng số liệu khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên các vi điện cực. 103
Bảng 3.17 Mật độ dòng của dung dịch TNT 15ppm trong PBS pH=8 trên các điện cực từ vật liệu cacbon. 105
Bảng 3.18 Kết quả khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các vật liệu điện cực khác nhau. 105
Bảng 3.19 Giá trị mật độ dòng píc 100 ppm trong các IL kỵ nước trên điện cực ViC2. 111
Bảng 3.20 Điều kiện tối ưu của quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trong chất lỏng ion $[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$. 113
Bảng 3.21 Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trong môi trường chất lỏng ion. 113
Bảng 3.22 Kết quả đo mẫu thực trên điện cực CpC_4mim3. 1156

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1 Một số hợp chất được tìm thấy trong thuốc nổ quân sự và thương mại 7

Hình 1.2 Cơ chế khử nhóm nitro của hợp chất nitro của hiđrô cacbon thơm 7

Hình 1.3 Phổ đồ Von-Ampe của các hợp chất nitro thơm ở cùng điều kiện.....8

Hình 1.4 Phổ Von-Ampe của TNT với các nồng độ khác nhau trong PBS.....9

Hình 1.5 Các ứng dụng của IL 22

Hình 1.6 Một số chất lỏng ion dùng biến tính điện cực 24

Hình 1.7 Các loại điện cực biến tính chất lỏng ion 24

Hình 1.8 So sánh cơ chế phản ứng điện cực trên CPE và ILCPE 25

Hình 1.9 Phổ đồ SWV của dung dịch TNT ở nồng độ khác nhau của TNT trong nước biển 32

Hình 1.10 Phổ đồ SWV của dung dịch TNT với các nồng độ khác nhau 33

Hình 1.11 Phổ đồ SWV của dung dịch TNT ở các nồng độ khác nhau.....33

Hình 1.12 (A) Phổ SWV của dung dịch TNT trong PBS ở các nồng độ khác nhau. (B) Sự phụ thuộc của nồng độ vào píc khử TNT 34

Hình 1.13 Phổ đồ DPV của dung dịch TNT trong PBS 0,2 M (pH = 7) và đường chuẩn tương ứng.....35

Hình 1.14 Phổ đồ DPV của TNT trên các hệ điện cực khác nhau.....35

Hình 1.15 Phổ đồ DPV của dung dịch TNT 20 ppm trên điện cực glassy cacbon (GC), biến tính dải nano graphen và biến tính tấm nano graphen.....36

Hình 1.16 Phổ đồ CV của TNT tại 40-120 ppm trong dung dịch TBAB 37

Hình 1.17 Phổ đồ CV của dung dịch TNT và DNT 200 µM trong PBS pH 7.....37

Hình 1.18 Phổ đồ AdSV của TNT trong dung dịch NaCl 0,5 M.....38

Hình 1.19 Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dòng píc khử của dung dịch 50 ppb TNT trên điện cực GC biến tính OMC.....39
Hình 1.20 Phổ đồ AdSV của dung dịch TNT 4 ppm trong PBS 0,1 M với KCl 0,2 M (pH 7) trên các điện cực khác nhau.....40
Hình 1.21 Phổ đồ AdSV của dung dịch TNT 300 ppb trong PBS 0,1 M với KCl 0,2 M pH 7 40
Hình 2.1 Hệ thống thiết bị phân tích điện hoá đa năng CPA-HH*.....42
Hình 2.2 Sơ đồ cấu tạo điện cực GC. 45
Hình 2.3 Điện cực GC sau khi chế tạo. 45
Hình 2.4 Sơ đồ cấu tạo điện cực Au. 46
Hình 2.5 Điện cực Au sau khi chế tạo. 46
Hình 2.6 Các nguyên liệu chế tạo điện cực biến tính. 47
Hình 2.7 Sơ đồ cấu tạo điện cực biến tính. 48
Hình 2.8 Điện cực CpC_4mim sau khi chế tạo. 48
Hình 2.9 Điện cực CpTOMA sau khi chế tạo. 48
Hình 2.10 Mẫu chất lỏng ion sau khi điều chế 49
Hình 2.11 Sơ đồ chế tạo của vi điện cực ViC1. 50
Hình 2.12 Điện cực ViC1 sau khi chế tạo. 50
Hình 2.13 Các bước chế tạo điện cực ViC2. 50
Hình 2.14 Điện cực ViC2 sau khi chế tạo. 50
Hình 2.15 Sơ đồ cấu tạo vi điện cực vàng (ViAu). 51
Hình 2.16 Điện cực ViAu sau khi chế tạo. 51
Hình 3.1 So sánh tín hiệu CV của các điện cực thường trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M ở tốc độ quét 25 mV/s khi có và không hoạt hóa. 56
Hình 3.2 Phổ đồ CV của các điện cực thường trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/ K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM / KCl 0,5 M ở các tốc độ quét khác nhau. 57
Hình 3.3 Mô tả sự khuếch tán phẳng ở điện cực kích thước lớn. 57

Hình 3.4 Phổ đồ CV của các điện cực thường trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M ở tốc độ quét 25 mV. 58
Hình 3.5 Tín hiệu CV của TNT trên điện cực các điện cực thường. 59
Hình 3.6 Phổ đồ DPV của dung dịch TNT 30 ppm trong các dung dịch nền khác nhau. 61
Hình 3.7 Sự phụ thuộc của mật độ dòng vào các giá trị pH khác nhau của điện cực GC trong dung dịch PBS.....62
Hình 3.8 Phổ đồ DPV của các điên cực thường trong điều kiện có khuấy và không khuấy.....64
Hình 3.9 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng píc vào thời gian hấp phụ của các điện cực thường. 65
Hình 3.10 Độ lặp lại của các điện cực thường trong dung dịch TNT 30ppm. 67
Hình 3.11 Phổ đồ DPV của các điện cực thường ở nồng độ TNT khác nhau.....68
Hình 3.12 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên các điện cực thường.....68
Hình 3.13 Phổ đồ CV của các điện cực biến tính CpC_4mim trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/ K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM / KCl 0,5 M ở các tốc độ quét khác nhau. 71
Hình 3.14 Phổ đồ CV của các điện cực CpC_4mim trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M ở tốc độ quét 25 mV/s.....72
Hình 3.15 Phổ đồ DPV của dung dịch TNT ở cùng nồng độ 9ppm trong PBS trên các điện cực CpC_4mim. 73
Hình 3.16 Phổ đồ DPV đo trong điều kiện khuấy và không khuấy của điện cực CpC_4mim.....75

Hình 3.17 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng vào thời gian hấp phụ của các điện cực biến tính CpC_4mim.....76
Hình 3.18 Độ lặp lại của các điện cực CpC_4mim qua 10 lần đo trong dung dịch PBS pH=8 với nồng độ TNT là 9 ppm.....77
Hình 3.19 Phổ đồ DPV của TNT trong dung dịch BPS pH=8 trên điện cực CpC_4mim.....79
Hình 3.20 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên các điện cực CpC_4mim. 79
Hình 3.21 Phổ đồ CV của các điện cực biến tính CpTOMA trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM / KCl 0,5 M ở các tốc độ quét khác nhau. 81
Hình 3.22 Phổ đồ CV của các điện cực CpTOMA trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ /$K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M ở tốc độ quét 25 mV/s.....82
Hình 3.23 Phổ đồ DPV của TNT 15ppm trong PBS trên các điện cực biến tính CpTOMA.....83
Hình 3.24 Phổ đồ DPV của TNT trong dung dịch PBS pH=8 của các điện cực CpTOMA2. 84
Hình 3.25 Đồ thị sự phụ thuộc của cường độ dòng vào nồng độ TNT trong dung dịch PBS pH=8 của các điện cực CpTOMA. 84
Hình 3.26 Phổ đồ CV của các vi điện cực trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$/$K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M ở tốc độ quét 25mV/s.....87
Hình 3.27 Phổ đồ CV của các vi điện cực trong dung dịch 88
Hình 3.28 Sự khuếch tán cầu ở vi điện cực đơn.....89
Hình 3.29 Mô tả sự khuếch tán cầu ở vi điện cực mảng 90
Hình 3.30 Phổ đồ CV của các vi điện cực trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ /$K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5M ở tốc độ quét 25 mV/s. 92
Hình 3.31 Cơ chế khử điện hóa nhóm nitro của TNT 93

Hình 3.32 Phổ đồ CV của các vi điện cực trong PBS có chứa TNT ở các nồng độ khác nhau. 94
Hình 3.33 Phổ đồ DPV của dung dịch TNT 30 ppm trên các vi điện cực trong các dung dịch nền khác nhau. 95
Hình 3.34 Sự phụ thuộc của mật độ dòng vào pH của dung dịch PBS trên điện cực ViC1 và ViC2....97
Hình 3.35 Phổ đồ DPV của các vi điện cực trong dung dịch TNT 30ppm trong điều kiện không khuấy. 99
Hình 3.36 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng vào thời gian hấp phụ TNT trên các điện cực. 100
Hình 3.37 Độ lặp lại của các vi điện cực trong dung dịch TNT 30 ppm. 101
Hình 3.38 Phổ đồ DPV của các vi điện cực ở các nồng độ TNT khác nhau....102
Hình 3.40 Đồ thị so sánh sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên các vật liệu điện cực khác nhau. 105
Hình 3.41 Phụ thuộc của sự bay hơi aceton khỏi IL theo thời gian. 108
Hình 3.43 Phổ đồ DPV của TNT trong các IL kỵ nước trên điện cực ViC2. 111
Hình 3.44 Ảnh hưởng của sự đối lưu đến tín hiệu DPV của TNT....112
Hình 3.45 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng vào thời gian hấp phụ....112
Hình 3.46 Phổ đồ DPV của TNT trong IL trên điện cực ViC2 ở các nồng độ khác nhau. 113
Hình 3.47 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng píc vào nồng độ TNT trong IL trên điện cực ViC2....113
Hình 3.48 Phổ đồ DPV của TNT trong nước sông Hồng có đệm PBS pH=8. 115
Hình 3.49 Đường thêm chuẩn của TNT trong nước sông Hồng ở các nồng độ khác nhau. 115

MỞ ĐẦU

TNT là một trong những chất nổ thông dụng nhất cho các ứng dụng của quân đội và công nghiệp. Theo tài liệu nghiên cứu [1] thì TNT là chất có tỉ lệ pha trộn nhiều nhất trong các hỗn hợp nổ. Một số loại thuốc nổ có thành phần chính là TNT: Amatol, Baratol, Comp-B (Composition B), Octol, Pentolite, Torpex, Tritonal. TNT xâm nhập vào môi trường gây ô nhiễm chủ yếu qua nước thải và chất thải rắn từ các nhà máy sản xuất thuốc nổ, từ quá trình chế tạo và phá hủy bom mìn, lựu đạn hay từ quá trình tái chế chất nổ. TNT di chuyển trong nguồn nước mặt đi qua các lớp đất đến nguồn nước ngầm và một lượng nhỏ TNT có thể được hấp thụ trong cá và cây cối, nồng độ sinh học của TNT trong cây và sinh vật thủy sản là có giới hạn [2, 3]. Theo tài liệu [4], một số khu đất thử nghiệm của quân đội hay nước thải từ vũ khí, bao gồm nước mặt và nước ngầm, đã bị nhiễm TNT có thể chuyển thành màu tím, những sự ô nhiễm như vậy gọi là "nước tím", rất khó khăn và tốn kém để xử lý.

Những nguồn trực tiếp gây nhiễm TNT cho con người là uống nước bị ô nhiễm hoặc da bị tiếp xúc với TNT qua nguồn nước mặt bị ô nhiễm , qua sự thải TNT vào khí quyển từ các hoạt động phi quân sự hóa vũ khí hay việc đốt nổ vũ khí hoặc bị nhiễm TNT do ăn các loại thực phẩm đã nhiễm TNT được nuôi trồng trên vùng đất ô nhiễm hoặc những thực phẩm bị bụi TNT từ không khí lắng đọng lên. Đối với những người lao động làm việc trực tiếp với TNT thì nguy cơ bị thâm nhiễm là cao hơn hẳn, họ có thể hít thở phải không khí có chứa bụi hoặc hơi TNT, hoặc tiếp xúc trực tiếp với bụi TNT qua da [5].

Khi xâm nhập vào cơ thể, TNT gây tác hại rất lớn cho sức khỏe con người như: Gây rối loạn hệ tuần hoàn như bệnh thiếu máu, suy giảm chức năng gan, tác hại đến phổi, tác động vào hệ thống miễn dịch, ảnh hưởng bất lợi đối với khả năng sinh sản của đàn ông và được ghi vào danh sách các chất gây ung thư cho con người [4, 6]. Do đó, rất cần thiết phải đề ra phương pháp

phát hiện và xử lý lượng TNT tồn dư, để giảm thiểu những tác động tiêu cực của nó đến môi trường cũng như sức khỏe con người.

Nhiều phương pháp đã được sử dụng để phát hiện TNT trong cả mẫu sinh học lẫn mẫu môi trường. Trong đó, các mẫu sinh học chủ yếu sử dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC - High-performance liquid chromatography) ghép nối khối phổ và phương pháp HPLC với detector hồng ngoại để phát hiện TNT. Hai phương pháp này có giới hạn phát hiện cỡ ppb. Với các mẫu môi trường, phương pháp chủ yếu được sử dụng để phân tích TNT trong không khí là sắc ký khí (Gc - Gas chromatography) với detector bẫy điện tử (ECD - electron capture detection), các phương pháp dựa trên cơ sở là phương pháp phổ khối (MS - Mass spectrometry) như: phổ khối pha loãng ion (IDMS - Ion dilution MS) và phổ khối dẫn điện phát sáng (GDMS - Glow discharge MS) và phương pháp phổ độ linh động ion (IMS - Ion mobility spectrometry) cũng được sử dụng thành công để xác định hơi TNT trong mẫu khí. TNT và các sản phẩm phân hủy của nó trong nước uống, nước mặt, nước ngầm, nước thải và nước biển thường được xác định bằng các phương pháp HPLC với detector tử ngoại (UV) và phương pháp sắc ký khí phân giải cao (HRGC – High resolution gas chromatography) với detector bẫy điện tử (HRGC/ECD). Ngoài ra, phương pháp so màu và quang phổ cũng được sử dụng cho việc phân tích TNT và các mạch dài hiđrocacbon thơm khác. Các phương pháp sắc ký lỏng và sắc ký khí với các detector như trên cũng được dùng để phân tích TNT trong mẫu rắn.

Việc phát triển các phương pháp đơn giản có độ nhạy cao và hiệu quả kinh tế để xác định dư lượng thuốc nổ và các sản phẩm phân hủy của chúng trong môi trường ngày càng được quan tâm, việc này có ý nghĩa quan trọng đối với vấn đề an ninh quốc gia và ứng dụng môi trường [6], và phương pháp điện hóa thu hút được nhiều quan tâm hơn cả. Nghiên cứu cơ cở lý thuyết điện hóa các quá trình điện cực và ứng dụng trong phân tích vết và siêu vết các chất phục vụ quan trắc môi trường là nhu cầu rất cấp thiết hiện nay, nhất

là nhu cầu cải tiến thiết bị đo theo hướng gọn nhẹ, dễ sử dụng, giá thành rẻ, không/ít độc hại ứng dụng được cho các đối tượng mẫu phức tạp và kích thước mẫu nhỏ, không cần phá hủy đối tượng đo. Có rất nhiều loại điện cực có thể được sử dụng để phân tích điện hóa TNT cũng như các hợp chất nổ khác, bao gồm: điện cực glassy cacbon, sợi cacbon, kim cương, điện cực vàng, hỗn hống của vàng, điện cực thủy ngân [7]… Để cải tiến nâng cao hiệu quả của phương pháp phân tích điện hóa, xu hướng hiện nay các nghiên cứu tập trung vào việc cải tiến các điện cực làm việc truyền thống bằng cách biến tính chúng, đặc biệt là điện cực biến tính bằng chất lỏng ion giúp cải thiện khoảng điện hoạt của điện cực, tăng khả năng hòa tan các chất trong môi trường không nước cũng như tăng độ bền và độ ổn định thế của điện cực. Bên cạnh đó, vi điện cực cũng là hướng ưu việt đã được ứng dụng rộng rãi trên thế giới do tính nổi trội về các thay đổi trong quá trình chuyển khối, mật độ dòng cao trong khi cường độ dòng thấp, hoạt động được trong môi trường có độ nhớt cao, thể tích giới hạn.

Ở nước ta, việc nghiên cứu về thuốc nổ đã được nghiên cứu từ lâu, nhưng chủ yếu nghiên cứu về tính năng sử dụng TNT, ảnh hưởng của TNT đến môi trường và sức khỏe con người [6, 8, 9] và quá trình phân hủy của nó xảy ra trong môi trường [5, 10, 11] hay phân tích hàm lượng TNT trong các mẫu sinh học bằng các phương pháp sắc ký [6]. Việc xử lý các chất thải rắn bị nhiễm hóa chất có tính nổ, cháy chủ yếu dùng phương pháp đốt với tác nhân oxi hóa [5] hoặc phân hủy vi sinh [10]. Do vậy, việc tìm ra phương pháp phát hiện đơn giản để xử lý TNT ô nhiễm trong nước và trong đất vẫn là một bài toán khó đặt ra hiện nay. Tuy nhiên, hiện chưa có các nghiên cứu chế tạo và ứng dụng các điện cực biến tính bằng chất lỏng ion và vi điện cực đầy đủ, chuyên sâu ở Việt Nam nhằm có thể sử dụng kết hợp với thiết bị phân tích điện hóa mà Việt Nam tự chế tạo được, thực hiện các phép phân tích nhanh tại hiện trường. Hơn nữa, chất nghiên cứu mà Luận án hướng tới là thuốc nổ TNT còn ít công trình nghiên cứu theo hướng phân tích TNT bằng phương

pháp Von-Ampe trong mâu môi trường, đặc biệt là trên điện cực tự chế tạo. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn nội dung "***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***" làm đề tài nghiên cứu của luận án với mục tiêu tự chế tạo các điện cực mới với các vật liệu và kích thước khác nhau, sử dụng các thiết bị đo điện hóa ghép nối máy tính với phần mềm đi kèm, có độ nhạy, độ phân giải cao, để nghiên cứu tính chất điện hóa của thuốc nổ TNT và sử dụng chúng cho phân tích TNT trong môi trường .

Để giải quyết các vấn đề cấp thiết nêu ra ở trên, luận án đã đặt ra ba mục tiêu như sau:

- Chế tạo các điện cực với các vật liệu và kích thước khác nhau.
- Nghiên cứu tính chất của các loại điện cực chế tạo được.
- Định hướng cho việc xác định TNT trong môi trường nước.

Để thực hiện được những mục tiêu đã đề ra, nghiên cứu tập trung vào các điểm sau:

- Thiết kế, chế tạo các loại điện cực từ các loại vật liệu khác nhau (glassy cacbon, cacbon bột nhão, sợi cacbon và vàng) với kích thước và cấu hình khác nhau (điện cực kích thước thông thường và vi điện cực).
- Sử dụng chất lỏng ion biến tính điện cực, phục vụ cho việc nghiên cứu tính chất điện hóa của TNT hướng tới việc sử dụng để xác định TNT trong môi trường ở dạng vết.
- Sử dụng phương pháp CV để khảo sát tính chất von-ampe của các điện cực đã chế tạo.
- Sử dụng phương pháp AdSV-DPV để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất điện hóa của TNT trên các vật liệu điện cực khác nhau.
- Tìm điều kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT.
- Thử nghiệm khảo sát tính chất của TNT trong môi trường chất lỏng ion và trong mẫu thực trên các điện cực đã chế tạo.

Điểm mới của luận án

- Lựa chọn được chất lỏng ion phù hợp để biến tính điện cực cacbon bột nhão là chất lỏng ion 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([C4mim][BF4]), làm tăng đáng kể tín hiệu dòng thu được trên điện cực cacbon bột nhão biến tính chất lỏng ion so với điện cực cacbon bột nhão thông thường và cho giới hạn phát hiện TNT thấp nhất.

- Tìm ra tỉ lệ tốt nhất cho các thành phần (theo khối lượng) của điện cực cacbon bột nhão biến tính bằng chất lỏng ion với khối lượng cacbon bột nhão, parafin và chất lỏng ion là 80:10:10. Giới hạn phát hiện TNT trong điều kiện khảo sát là 0,086ppm, khoảng tuyến tính đến 21ppm, độ chụm lặp lại tính theo RSD là 1,67%. Mối quan hệ giữa mật độ dòng và nồng độ TNT trong dung dịch có hệ số tương quan tốt đến R2=0,9974 và phép đo không có sai số hệ thống. Điện cực đã được sử dụng để phân tích TNT trong mẫu thực có thêm chuẩn TNT với độ thu hồi 101%.

- Đã chế tạo được vi điện cực sợi than trong phòng thí nghiệm và thử nghiệm phát hiện được TNT trong môi trường chất lỏng ion tributyl(2-methoxylethyl) phosphomium bis(pentafluoroethansulfonyl) amide với giới hạn phát hiện TNT là 3,217 ppm. Giúp tìm ra kỹ thuật để phân tích TNT trong môi trường nước được tốt hơn, thông qua việc sử dụng chất lỏng ion kỵ nước để chiết TNT từ pha nước sang pha chất lỏng ion.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Luận án là công trình độc lập nghiên cứu về chế tạo các điện cực trên các vật liệu khác nhau, đặc biệt là điện cực cacbon bột nhão biến tính bằng chất lỏng ion và vi điện cực, đóng góp vào việc nghiên cứu cơ sở lý thuyết các quá trình điện hóa khử TNT trên các điện cực đã chế tạo được. Các khảo sát đặc tính điện hóa của các điện cực, xây dựng điều kiện tối ưu để có thể phân tích lượng vết TNT theo phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ xung vi phân sử dụng điện cực biến tính chất lỏng ion, vi điện cực sợi than để phân tích TNT trong môi trường chất lỏng ion.

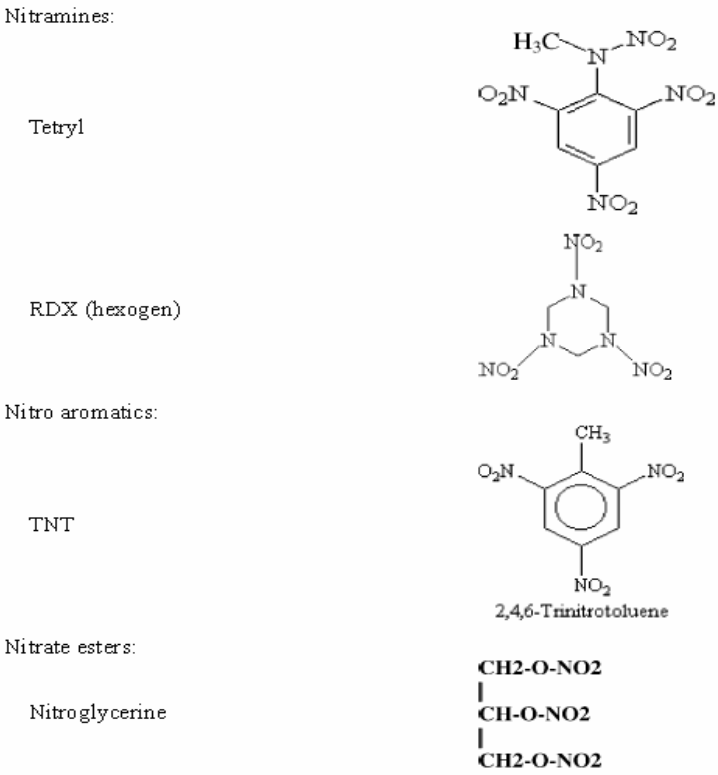
Đồng thời Luận án cũng là sự kết hợp giữa nghiên cứu cơ bản và nghiên cứu ứng dụng, góp phần cung cấp cơ sở dữ liệu về cách chế tạo điện cực, đặc biệt là vi điện cực sợi than với những ưu điểm rút ngắn thời gian phân tích, quá trình phân tích đơn giản, không độc hại, phân tích trực tiếp được các mẫu có thể tích nhỏ. Với việc chế tạo thiết bị phân tích điện hóa trong nước thành công này góp phần khẳng định khả năng tự chế tạo các thiết bị phân tích điện hóa có giá thành rẻ hơn so với thiết bị nhập ngoại, đáp ứng được yêu cầu nghiên cứu và phân tích trong nước.

Chương 1: TỔNG QUAN

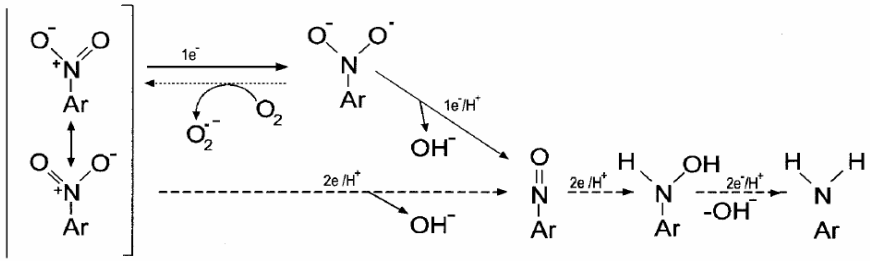
1.1 GIỚI THIỆU CHUNG VỀ THUỐC NỔ TNT

1.1.1 Tính chất điện hóa của TNT

Hầu hết các loại thuốc nổ là các hợp chất nitro, các este của axit nitric, các nitramine, muối của axit pecloric, axit nitric và axit clohidric, các azide và một số hợp chất khác, chúng có khả năng tạo ra thuốc nổ và hỗn hợp nổ từ các nhóm thể hiện trên Hình 1.1 [12].

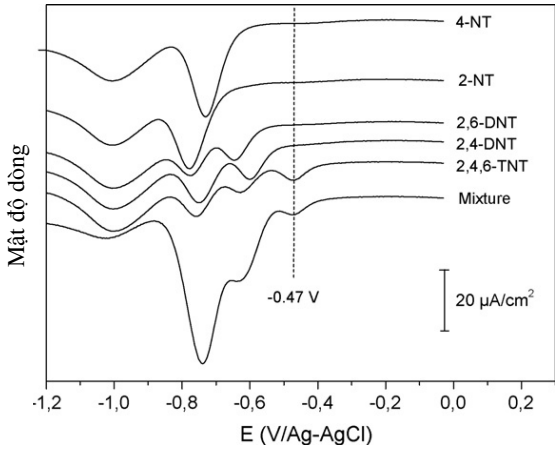


Hình 1.1 Một số hợp chất được tìm thấy trong thuốc nổ quân sự và thương mại [12].



Hình 1.2 Cơ chế khử nhóm nitro của hợp chất nitro của hiđrô cacbon thơm [13]

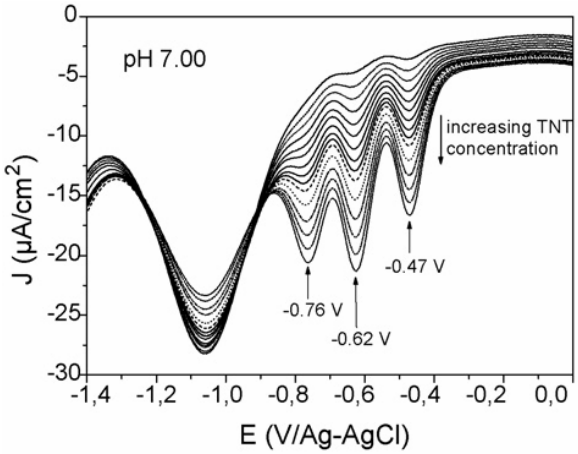
Quá trình khử các hợp chất thơm polynitro rất phức tạp, cơ chế phụ thuộc vào số lượng các nhóm nitro, vị trí tương đối của chúng và bản chất của nhóm thế khác trên vòng thơm, cũng như độ pH của môi trường. Thông thường, đồng phân m-NO_2 có hoặc không có nhóm thế alkyl đều bị khử lần lượt 4e của mỗi nhóm nitro, sau đó là khử một phần hoặc toàn bộ các nhóm hydroxylamine tạo ra, tùy thuộc vào độ pH của dung dịch, như thể hiện trong Hình 1.2 và Hình 1.3, TNT bị khử trong cả dung dịch tĩnh hay khi được khuấy [12].



Hình 1.3 Phổ đồ Von-Ampe của các hợp chất nitro thơm ở cùng điều kiện: [KCl] = 0,5 mol/l, axetonitrin (5%), PBS pH 7,00; 2-NT; 4-NT; 2,4-DNT; 2,6-DNT và 2,4,6-TNT; 1 mg/l mỗi chất [14]

Theo các nghiên cứu của J. de Sanoit và cộng sự trong [14], các nhóm nitro là nhóm nhận electron rất tốt, các tính chất oxi hóa khử của TNT bị ảnh hưởng mạnh mẽ bởi bản chất và vị trí của các nhóm chức khác, khi quét phổ Von-Ampe (điện cực so sánh Ag/AgCl) của các hợp chất nitro của toluen có từ 1 đến 3 nhóm NO_2 cho kết quả thể hiện trên Hình 1.3, với 2-NT có một píc tại –0,78 V; với 4-NT cũng có một píc tại –0,73 V; với 2,4-DNT thì có hai píc tại –0,75 V và –0,60 V; với 2,6-DNT cũng có hai píc –0,77 V và –0,64 V; còn với 2,4,6-TNT thì có ba píc –0,76 V; –0,62 V và –0,47 V, phổ đồ của hỗn hợp các chất trên cũng xuất hiện ba píc tại -0,74 V, -0,63 V và píc cuối cùng tại -0,47 V. Từ đó suy luận rằng 2,4,6-TNT (hay TNT) có thể phát hiện từ hỗn hợp nitro của toluen với píc tại -0,47 V, píc đó chỉ xuất hiện đối với

2,4,6-TNT và tỉ lệ tốt nhất với nồng độ 2,4,6- TNT trong dung dịch nên có thể sử dụng nó để định lượng TNT có trong dung dịch.



Hình 1.4 Phổ Von-Ampe của TNT với các nồng độ khác nhau trong PBS pH 7,00; [KCl] = 0,5 mol/l, axetonitrin (5%) [14]

D. James và cộng sự [15] cũng khẳng định rằng, trong các hợp chất nitro của toluen, số nhóm nitro tương ứng với số píc xuất hiện trên phổ đồ, và mỗi nhóm này đều bị khử hoàn toàn 6e trước khi bắt đầu khử nhóm nitro khác [14, 15], theo phản ứng:

$$\phi\text{-}NO_2 + 2e + 2H^+ \rightleftarrows \phi\text{-}NO + H_2O \quad (1.1)$$

$$\phi\text{-}NO + 2e + 2H^+ \rightleftarrows \phi\text{-}NHOH \quad (1.2)$$

$$\phi\text{-}NHOH + 2e + 2H^+ \rightleftarrows \phi\text{-}NH_2 + H_2O \quad (1.3)$$

Thế đỉnh píc bị ảnh hưởng mạnh mẽ bởi điều kiện thí nghiệm, đặc biệt là độ pH, vì quá trình khử tiêu tốn ion H^+.

Trên Hình 1.4 ta thấy píc cuối cùng tại -1,06 V so với điện cực Ag/AgCl tương ứng với sự khử lượng oxy hòa tan trong dung dịch chất điện ly [14]. Thông thường, sự khử điện hoá của oxy xảy ra qua hai bước nhận electron, nhưng để định lượng chính xác sự khử của oxy thì phụ thuộc vào môi trường. Bước đầu tiên tương ứng với sự hình thành của hydro peoxit và bước thứ hai là khử các peoxit. Trên điện cực thường (bạch kim, carbon thủy tinh), chỉ có một píc khử xuất hiện ở thế xấp xỉ -0,9 V so với điện cực

calomen [14, 16], sự thay đổi thế khử hòa tan oxy với giá trị âm hơn (-1,06 V) nên píc khử oxy không ảnh hưởng đáng kể tín hiệu Von-Ampe của TNT [14].

Như vậy, có thể xác định nồng độ TNT dựa vào chiều cao của píc tại thế -0,47 V so với điện cực Ag/AgCl mà không cần đuổi oxy hòa tan trong dung dịch.

1.1.2 Ứng dụng của điện hóa trong việc xử lý và phân tích TNT

Nhiều phương pháp đã được sử dụng để phân tích và xác định hợp chất nổ TNT như: sắc ký khí [17, 18, 19, 20, 21], sắc ký lỏng [6, 20, 22, 23, 24], so màu [25, 26] , đo quang phổ huỳnh quang [27, 28], phổ Raman [29], phổ hấp phụ [30] và phương pháp điện hóa … Trong đó phương pháp điện hóa thu hút được nhiều quan tâm hơn cả do có độ nhạy, độ chọn lọc cao, khoảng tuyến tính rộng, thiết bị đơn giản, nhỏ gọn mà không quá đắt tiền, và phương pháp có thể dùng phân tích ngoài hiện trường.

Phương pháp điện hóa nghiên cứu phát hiện TNT chủ yếu dựa trên tính khử của TNT, trong đó phương pháp được sử dụng phổ biến nhất là phương pháp Von-Ampe với kỹ thuật sóng vuông (SWV) [12, 14, 31, 32], kỹ thuật xung vi phân (DPV) [4, 33, 34, 35], kỹ thuật quét thế vòng (CV) [9, 36], phương pháp Von-Ampe hấp phụ hòa tan [32, 37, 38, 39], phương pháp đo dòng [31] là khá nhạy để phát hiện các vật liệu nổ [31, 40]. Mặt khác, các điện cực sử dụng trong nghiên cứu tính chất điện hóa của thuốc nổ TNT rất phong phú với các vật liệu làm điện cực khác nhau, kết hợp với phương pháp Von-Ampe để phát hiện những lượng thuốc nổ rất nhỏ còn tồn dư trong môi trường.

Dựa vào việc nghiên cứu cơ chế và động học của các phản ứng oxy hóa khử của thuốc nổ TNT trên bề mặt các vật liệu điện cực khác nhau, trong các dung môi khác nhau có thể tìm ra những điều kiện tối ưu cho việc phân tích thuốc nổ TNT bằng phương pháp điện hóa.

1.1.3 Vai trò của môi trường làm việc trong nghiên cứu tính chất điện hóa của TNT

TNT là chất ít tan trong nước, độ tan TNT trong nước ở nhiệt độ thường khoảng 130mg/l [4], vì vậy muốn nghiên cứu tính chất điện hóa của TNT thì TNT thường được hòa tan trong các dung môi hữu cơ như etanol, axeton, axetonitrin…sử dụng làm dung dịch gốc, sau đó thêm vào trong dung dịch chất điện ly khi nghiên cứu. Phản ứng khử nhóm NO_2 của TNT theo Hình 1.2 có sự tham gia của ion H^+, do đó độ pH của môi trường ảnh hưởng rất lớn đến phản ứng điện cực [14]. Rất nhiều dung dịch chất điện ly dùng nghiên cứu tính chất điện hóa của TNT đã được sử dụng: dung dịch KCl 0,5 M [14] 0,1 M [41]; PBS 0,01 M pH 7,4; pH 7 [33]; pH 4,2 [42]; pH 6,5 [1]; NaCl 0,5 M, $HClO_4$ 0,1 M [43], đệm borat [44], $NaClO_4$ 0,1 M [34]… trong số đó thường thì các dung dịch đệm được sử dụng nhiều hơn vì có môi trường pH ổn định hơn và các dung dịch này được sử dụng làm dung dịch nền trong các phép đo Von-Ampe. Nồng độ TNT sau khi đưa vào dung dịch chất điện li phải có nồng độ đủ nhỏ (so với độ tan của TNT) để đảm bảo lượng TNT phân bố đều trong dung dịch.

1.2 CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TNT

1.2.1 Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

Phương pháp HPLC là một phương pháp phân tích được ứng dụng rất nhiều trong việc phân tích TNT trong cả mẫu lỏng và rắn trong môi trường. Với các mẫu lỏng, chúng được hấp phụ lên một pha rắn, sau đó được giải hấp bằng dung môi axeton hoặc diclometan, cô đặc và được tách rửa từ cột pha đảo bằng metanol/nước. Ngoài ra, pha động còn có thể là metanol/axeton nitrin/nước. Với mẫu rắn, quá trình phân tích có khác một chút với mẫu lỏng ở các bước đầu. Mẫu rắn cần được làm khô, nghiền nhỏ, trộn đều rồi chiết với một dung môi hữu cơ, thường là axetonitrin, sau đó được hòa tan trong dung dịch nước $CaCl_2$ hoặc quay li tâm rồi lọc. Cuối cùng được tách pha đảo bằng dung môi metanol/nước.

Ưu điểm của phương pháp HPLC là phương pháp khá nhanh chóng, chính xác và chọn lọc. Khi phân tích chất nổ, thường là những chất kém bền nhiệt, phương pháp này cũng không yêu cầu nhiệt độ. Ngày nay, phương pháp này còn có thể được ghép nối với các detector điện hóa, detector mảng diot quang, phổ khối (MS) hay quang phổ tử ngoại (UV)…để nâng cao hiệu quả.

Bảng 1.1 Một số kết quả phát hiện TNT bằng phương pháp HPLC [2]

Mẫu	**Phương pháp phân tích**	**Giới hạn phát hiện**	**Độ thu hồi**	**Nhóm tác giả**
Thân cây	HPLC/UV	90 µg/kg	52%	Army 1981 [2]
Nước	HPLC/UV	0,05 đến 0,1 µg/l	27-79%	Army 1981 [2]
Nước thải, nước sông	HPLC/UV	0,2 mg/l	75-95%	Army 1983 [2]
Nước mặt (hồ)	HPLC/UV	6 đến 11 µg/l	-	Powell và cộng sự, 1983 [2]
Đất	HPLC/UV	0,76 mg/kg	99%	Bongiovan và cộng sự, 1984 [2]
Nước thải, nước sông và nước ngầm	HPLC/UV	14 µg/l	101%	Army 1985 Jenkin và cộng sự, 1986 [2]
Nước giếng, nước mặt	HPLC/ED	2 µg/l	30-120%	Army 1986 [2]
Đất	HPLC/UV	0,1 mg/kg	95-106%	Jenkins và Grant 1987 [2]
Đất	HPLC/UV	0,8 mg/kg	98,2%	Army 1987 [2]
Nước mặt (suối, ao)	HPLC/UV	50 ng/l	85-105%	Feltes và Levsen 1989 [2]
Nước ngầm	HPLC/UV /PC	5 đến 14 µg/l	62-82%	Army 1989 [2]
Đất	HPLC/UV	0,08 mg/kg	102%	Jenkins và cộng sự, 1989 [2]
Đất	HPLC/UV	-	70%	Bauer và cộng sự, 1990 [2]

Đất	HPLC/UV	200 µg/kg	≈100%	Marianne E. Walsh và cộng sự, 2001 [20]
Mẫu TNT trong PTN	HPLC-ESI–MS–MS	4 đến 114µg/l	-	Jitka Beˇcanova và cộng sự, 2010 [22]
Đất	HPLC	0,5 mg/kg	-	Roman G. Kuperman và cộng sự, 2013 [23]

Bảng 1.1 mô tả một số quả kết quả phát hiện TNT của các nhà nghiên cứu trên thế giới bằng phương pháp HPLC.

Từ Bảng 1.1 ta thấy phương pháp HPLC dùng để phân tích TNT và các sản phẩm phân hủy của nó trong các mẫu đất, nước và trầm tích, nó thường được sử dụng để phát hiện TNT trong các mẫu chứa nhiều tạp chất mà các phương pháp khác rất khó xác định. Ngoài ra, phương pháp này có độ nhạy cao, đáng tin cậy và đã được sử dụng để xác định 2,4,6-trinitrotoluene và một số chất chuyển hóa của nó ở nồng độ thấp cỡ ppb.

Theo công bố mới nhất của Roman G. Kuperman và cộng sự (8/2013) [23], phương pháp HPLC đã được sử dụng để nghiên cứu phát hiện của TNT trên hàng loạt các mẫu với các thành phần khác nhau và ở nhiều địa điểm khác nhau, cho giới hạn phát hiện là 0,05 mg/l trong dung dịch và 0,5 mg/kg trong đất với mức độ tin cậy trên 95% [23].

1.2.2 Phương pháp sắc ký khí

1.2.2.1 Phương pháp sắc ký khí (GC)

Phương pháp sắc ký khí ghép nối với detector bẫy điện tử ECD được dùng chủ yếu trong phân tích mẫu khí chứa hơi TNT. Mẫu được hấp phụ lên pha rắn, sau đó được giải hấp bằng benzen hoặc toluen hoặc axetonitrin.

Sắc ký khí là phương pháp có hiệu năng tách rất cao, cao hơn nhiều so với HPLC, nó có thể phân tích những hỗn hợp phức tạp mà phương pháp HPLC không phân tích được. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là chỉ sử dụng cho phân tích các chất bay hơi, điều này làm hạn chế khả năng ứng dụng của sắc ký khí.

Bảng 1.2 Một số kết quả phát hiện TNT bằng phương pháp GC

Mẫu	Phương pháp phân tích	Giới hạn phát hiện	Độ thu hồi	Nhóm tác giả
Không khí	GC/ECD	< 0,05ppb	74-108%	Pella 1976 [2]
Không khí	GC/ECD	-	96-101% (Tenax) 85-94% (Florisil)	Bishop và cộng sự, 1981 [2]
Không khí	GC/ECD	-	77-87%	Andersson và cộng sự, 1983 [2]
Khí thải lò đốt rác	GC/ECD	0,025mg/l	69-100%	Van Slyke và cộng sự, 1985 [2]
Đất	GC-ECD	0,45 µg/kg	≈100%	Marianne E. Walsh và cộng sự, 2001 [20]
Mẫu TNT trong PTN	GC/EI/MS	0,0073mg/l	-	J.M. Perr và cộng sự, 2005 [18]
	GC/PCI/ MS	0,0024mg/l	-	
Mẫu TNT trong PTN	GC-ECD	0,41 µg/l	-	Michal Kirchner và cộng sự, 2007 [21]
	GC-MS	0,029 µg/l	-	
Nước ngầm	GC-MS	0,002mg/l	50-145%	Anthony J. Bednar và cộng sự, 2011 [17]
Mẫu TNT trong PTN	GC–ECD	7,102mg/l	-	Kerin E. Gregory và cộng sự, 2011 [19]
	GC–MS	75,5mg/l		

Bảng 1.2 mô tả một số kết quả phát hiện TNT của các nhà nghiên cứu trên thế giới bằng phương pháp sắc lý khí.

Từ Bảng 1.2 cho thấy, phương pháp này đã được các nhà nghiên cứu sử dụng để phát hiện TNT từ những năm 1970 và liên tục được phát triển cho đến ngày nay, cùng với sự cải tiến của các detector. Phương pháp GC thường được kết hợp với ECD hoặc MS, sử dụng để phân tích các mẫu nước và khí có 2,4,6-trinitro toluen, giới hạn phát hiện của phương pháp này thấp ở cỡ ppb.

Tuy nhiên, phương pháp GC có một số nhược điểm trong phân tích chất nổ là chất phân tích nhiệt không bền có thể bị phá hủy trong quá trình phân tích.

1.2.2.2 Phương pháp sắc ký khí phân giải cao (HRGC)

Phương pháp này được sử dụng để phân tích TNT trong mẫu nước. Detector ghép nối với hệ HRGC thường là detector bẫy điện tử (ECD). Đây cũng là một phương pháp có độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác rất cao. Mẫu được lọc với toluen sau đó bơm mẫu vào thiết bị, dung dịch rửa giải thường là etyl axetat. Metanol cũng có thể được dùng làm dung môi trao đổi.

Bảng 1.3 Một số kết quả phát hiện TNT bằng phương pháp HRGC

Mẫu	Phương pháp phân tích	Giới hạn phát hiện	Độ thu hồi	Nhóm tác giả
Nước uống	HRGC/ECD	-	100 - 102%	Belkin và cộng sự, 1985 [2]
Nước máy, nước ngầm	HRGC/ECD	< 0,1µg/l	95 - 97%	Richard và Junk 1986 [2]
Nước	HRGC/ECD	-	95%	Feltes và cộng sự, 1990 [2]
Nước uống, nước ngầm	HRGC/ECD	0,06 µg/l	102 - 105%	Hable và cộng sự, 1991 [2]

Bảng 1.3 mô tả một số kết quả phát hiện TNT bằng phương pháp HRGC.

HRGC/ECD cũng có giới hạn phát hiện trong phạm vi nồng độ cỡ ppb và độ thu hồi cao. Tuy nhiên, phương pháp HRGC không thông dụng bằng hai phương pháp HPLC và GC.

1.2.3 Một số phương pháp khác

Ngoài các phương pháp trên còn có một số phương pháp khác cũng được sử dụng để phát hiện TNT trong môi trường như: phương pháp quang phổ, phương pháp đo màu, phổ khối pha loãng ion (IDMS), sắc ký bản mỏng (TLC), phổ di động ion (IMS)…

Bảng 1.4 mô tả kết quả phân tích TNT bằng một số phương pháp khác nhau.

Ban đầu, những phương pháp này có độ nhạy hoặc độ chọn lọc không cao, chủ yếu sử dụng trong kiểm tra một cách đơn giản và nhanh chóng các

mẫu tại hiện trường, từ đó xác định các mẫu cần phân tích định lượng một cách chính xác đưa về phòng thí nghiệm.

Bảng 1.4 Một số kết quả phát hiện TNT bằng phương pháp khác nhau

Mẫu	Phương pháp phân tích	Giới hạn phát hiện	Độ thu hồi	Nhóm tác giả
Không khí	IDMS	≈ 0,1 ppb	-	St John et al.1975 [2]
Không khí	TLC	-	-	Chrostowski et al. 1976 [2]
Không khí	IMS	0,01 ppb	-	Spangler et al. 1983 [2]
Không khí	GDMS	≈ 1,4 ppt	-	McLuckey et al. 1988 [2]
Nước thải, nước ngầm	Quang phổ	10 µg/l	95 - 105%	Zhang et al. 1989 [2]
Đất	Ống chỉ thị	0,5 mg/kg	58 - 70%	Army 1990 [2]
Đất	Quang phổ	1,1 mg/kg	63 - 96%	Army 1990 [2]
Đất	Đo màu	3 mg/l	-	Erol Erçağ và cộng sự, 2009 [25]
Mẫu TNT trong PTN	Quang phổ huỳnh quang	1 µM	-	Jichang Feng và cộng sự, 2010 [27]
Đất	Đo màu	0,73 - 3,5 mg/l	-	Aree Choodum và cộng sự, 2012 [26]
Mẫu TNT trong PTN	Phổ hấp phụ	10,2 ng/mL	-	Yingxin Ma và cộng sự, 2013 [30]
Đất	Quang phổ huỳnh quang	0,057 µg/g	-	Carolina C. Carrión và cộng sự, 2013 [28]
Mẫu TNT trong PTN	Phổ Raman	$5{,}0.10^{-16}$ M	-	Minmin Liu và cộng sự, 2013 [29]

Hai phương pháp bán định lượng đã được thử nghiệm, một dựa trên một ống chỉ thị và một dựa trên quang phổ (Army, 1990), cả hai phương pháp có thể phát hiện TNT thấp cỡ ppm. Phương pháp ống chỉ thị thì rẻ tiền, đơn

giản, nhanh chóng và dễ sử dụng, nhưng có độ chính xác không cao. Trong khi đó, phương pháp quang phổ có độ chính xác cao hơn.

Các phương pháp trên liên tục được cải tiến nhằm nâng cao hiệu quả phát hiện TNT trong môi trường và hạ thấp giới hạn phát hiện. Theo nghiên cứu mới đây của Jason K. Cooper và cộng sự (3/2013) [45], đã sử dụng phương pháp phổ hấp phụ UV với detector tạo bởi các polyme huỳnh quang liên hợp đã được chứng minh là rất hiệu quả trong việc phát hiện thuốc nổ TNT trong pha khí, cũng như phát hiện nhiều chất nổ khác, trong khi đó với detector tạo bởi sắc ký bản mỏng chứa một loại polyme huỳnh quang có hiệu quả trong việc tăng tính chọn lọc trong khi vẫn duy trì giới hạn phát hiện thấp.

Đáng chú ý nhất là nghiên cứu của Minmin Liu và cộng sự (2013) [29], nhóm tác giả đã sử dụng phương pháp phổ Raman để phát hiện TNT trong dung môi etanol (mẫu trong phòng thí nghiệm). Kết quả cho thấy nồng độ TNT tuyến tính trong khoảng từ 10^{-11} đến 10^{-5} M, giới hạn phát hiện của phương pháp này được tính toán từ đường thực nghiệm đạt $5{,}0.10^{-16}$ M, đây là giới hạn phát hiện thấp nhất cho đến nay.

Các phương pháp kể trên tuy có độ chọn lọc và độ chính xác cao nhưng có một số hạn chế, đó là các thiết bị phân tích đắt tiền, chi phí cho các dung môi đi kèm khá tốn kém, các mẫu đòi hỏi phải xử lý cẩn thận trước khi đưa vào phân tích. Vì vậy, hiện nay rất nhiều nhà nghiên cứu đã quan tâm hơn đến một phương pháp khá thân thiện cho người sử dụng, đó là phương pháp điện hóa với các ưu điểm nổi bật của nó.

1.3 PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE PHÂN TÍCH TNT

1.3.1 Một số điện cực làm việc dùng trong phương pháp Von-Ampe

1.3.1.1 Điện cực rắn

Những vật liệu thường được sử dụng làm điện cực rắn là cacbon, bạch kim và vàng. Ngoài ra bạc, niken và đồng cũng có thể được sử dụng làm điện cực cho một số ứng dụng nhất định. Một trong những yếu tố đóng vai trò

quyết định đối với một phản ứng điện hóa là trạng thái bề mặt của điện cực làm việc. Do đó, việc tiền xử lý và đánh bóng bề mặt điện cực trước khi tái sử dụng đòi hỏi phải thực hiện rất cẩn thận.

Điện cực rắn tĩnh hoặc quay thường có dạng cấu hình đĩa phẳng, bao gồm một thanh vật liệu điện cực hình trụ ngắn gắn vào một ống vật liệu cách điện (Teflon, Kel-F, vv.) và nối với một dây dẫn ra ngoài, chúng được hàn kín để tránh khe hở giữa vỏ và các vật liệu điện cực, giúp ngăn chặn sự thấm ướt của dung dịch chất điện ly vào thân điện cực.

- Điện cực rắn đĩa tĩnh: Có bề mặt là một mặt phẳng hình tròn (có đường kính khoảng 3-5 mm) làm bằng vật liệu trơ như Pt, vàng và đặc biệt là các loại cacbon có độ tinh khiết cao, trơ và có bề mặt dễ đánh bóng mà vẫn đảm bảo diện tích không đổi.

- Điện cực rắn đĩa quay: Là một loại điện cực làm việc thủy động lực. Điện cực quay trong suốt quá trình thực nghiệm tạo một dòng chất phân tích đến điện cực. Cấu tạo điện cực giống điện cực rắn đĩa tĩnh, nhưng được ghép nối với một động cơ điện có thể điều khiển được tốc độ quay của điện cực.

Một trong những vật liệu được ưa chuộng nhất để chế tạo điện cực rắn là glassy cacbon (hay than thủy tinh), có rất nhiều các công trình nghiên cứu trên thế giới đã sử dụng điện cực rắn chế tạo từ glassy cacbon để phát hiện TNT như:

Nghiên cứu của N. Pon Saravanan cùng cộng sự (2006) [31] và Ayşem Üzer cùng cộng sự (2013) [9] đã sử dụng điện cực glassy cacbon để phát hiện TNT và một số chất nổ khác trong TBABr với giới hạn phát hiện là 1 ppm [31], 11,2 ppm [9] và giới hạn định lượng 10 ppm [31], 23 ppm [9]. Phương pháp này cũng được các tác giả ứng dụng thành công trong việc phát hiện TNT và một số chất nổ khác trong đất.

Ngoài ra, điện cực glassy cacbon còn được rất nhiều các nhà nghiên cứu sử dụng biến tính bằng nhiều cách khác nhau, với mục đích nâng cao hiệu quả của phương pháp phát hiện TNT và hạ thấp giới hạn phát hiện như: điện

cực GC biến tính MWCNT [37], điện cực glassy cacbon biến tính OMC [38], điện cực GC biến tính IL-CNT và điện cực GC biến tính IL-GN [39], điện cực GC còn có thể biến tính với lớp phủ vàng nano và đơn lớp ankanetiol [33]. Theo nghiên cứu gần đây nhất của Shu Min Tan và cộng sự 2013 [35] đã sử dụng ba điện cực làm việc: điện cực GC, điện cực GC biến tính với dải nano graphen và điện cực GC biến tính với các tấm nano graphen để phát hiện TNT trong nước biển với các giới hạn phát hiện trên các điện cực tương ứng là 0,520 ppm; 0,140 ppm và 0,510 ppm.

Từ các kết quả trên cho thấy điện cực glassy cacbon biến tính cho kết quả tốt hơn nhiều so với điện cực glassy cacbon thông thường, thể hiện ở giới hạn phát hiện nhỏ hơn rất nhiều. Tính cho đến nay, kết quả tốt nhất cho việc phát hiện TNT bằng điện cực glassy cacbon biến tính thuộc về nhóm tác giả Jianfeng Zang cùng cộng sự [38] với điện cực GC biến tính OMC cho giới hạn phát hiện là 0,2 ppb.

Như vậy, vật liệu glassy cacbon là loại vật liệu chế tạo điện cực bền, có độ lặp lại cao, việc tiền xử lý bề mặt trước khi tái sử dụng tương đối đơn giản, hứa hẹn cho các kết quả khả quan, đặc biệt là khi chúng được biến tính bề mặt bởi các vật liệu mới.

1.3.1.2 Điện cực biến tính bởi chất lỏng ion

** Tính chất chung của chất lỏng ion*

Chất lỏng ion (IL - Ionic liquid) là các muối nóng chảy với nhiệt độ nóng chảy gần hoặc dưới nhiệt phòng. Chúng gồm hai ion bất đối xứng phía đối diện mà liên kết với nhau một cách lỏng lẻo (thường là cation hữu cơ cồng kềnh và anion nhỏ hơn). Chúng có thuộc tính son vát hóa tốt , độ dẫn điện cao, ổn định, độc tính thấp, cửa sổ điện hóa rộng, điểm nóng chảy thấp, áp suất hơi bão hòa gần như bằng không, độ phân cực cao, có khả năng hòa tan nhiều hợp chất và thích hợp cho nhiều ứng dụng.

Hầu hết các IL bao gồm các cation alkylpyridinium, alkylphosphonium, alkylammonium kết hợp với các anion BF_4^-, CH_3COO^- ,$CF_3SO_3^-$ .... Bảng 1.5 trình bày một số tính chất chung của các IL hiện đại.

Bảng 1.5 Một số tính chất cơ bản của IL [57].

Đặc điểm	Đặc tính
Muối	Cation và anion có khối lượng phân tử và kích thước lớn
Nhiệt độ đóng băng	Dưới 100^0C
Khoảng tồn tại ở dạng lỏng	Thường >200^0C
Độ bền nhiệt	Tồn tại ở một khoảng nhiệt độ rộng
Độ nhớt	Thường <100 mPas
Hằng số dẫn điện	Nhỏ hơn 30 $m\Omega cm^{-1}$
Độ phân cực	Trung bình
Độ dẫn riêng	<10 $mScm^{-1}$, tốt
Độ dẫn phân tử	<10 Scm^2mol^{-1}
Cửa sổ thế	Lớn hơn 2 V, thậm chí là 4,5 V, loại trừ các axit Brostest
Dung môi hoặc chất xúc tác	Rất phù hợp cho nhiều phản ứng hữu cơ
Áp suất hơi	Không đáng kể

Độ nhớt được cho là tính chất vật lý quan trọng nhất trong bất kỳ một ứng dụng nào của IL [53]. IL có độ nhớt cao hơn hầu hết các dung môi thông thường khác, độ nhớt của IL dao động từ 30 mPas đến 100 mPas, tuy nhiên có một số công trình đã công bố, độ nhớt của IL có thể đạt được 500-600 mPas, thậm chí có IL có độ nhớt lớn hơn 1000 mPas [54, 55]. So với các chất điện ly hữu cơ thì IL có độ dẫn tốt hơn, có áp suất hơi thấp phù hợp cho các thiết bị điện phân. Độ dẫn của các anion so với các cation trong IL giảm dần theo thứ tự sau: Imidazolium > pyrrolidinium> ammmonium [56]. Hầu hết các loại IL đều có cửa sổ thế khoảng 2,0 V hoặc lớn hơn tùy theo bản chất của từng loại ion có mặt trong IL.

Hiện nay, có nhiều công trình đã công bố về cửa sổ thế của IL có thể đạt từ 3,0 V đến 4,5 V [54, 58], điều đó làm cho IL trở nên linh động hơn trong các ứng dụng điện hóa. Mặt khác, các IL là các chất lưỡng cực, khả năng sonvat hóa phụ thuộc vào bản chất của các thành phần cấu tạo nên IL: các anion với mật độ điện tích lớn và các cation hữu cơ với mạch alkyl ngắn làm cho phân tử IL phân cực hơn, do vậy các IL ưa nước có khả năng khuếch tán lớn hơn [58].

Trong lĩnh vực phân tích điện hóa đặc biệt trong kỹ thuật Von-Ampe, IL có thể sử dụng như là môi trường điện ly thay thế cho chất điện ly trong môi trường nước, trước hết do "cửa sổ điện hóa" rộng (trong vùng thế đó không xảy ra phản ứng ôxi hóa khử chất điện ly nền). Ngoài ra, tính tan và tính chất điện hóa của các chất trong môi trường IL khác rất nhiều so với tính chất của chúng ở trong môi trường điện ly là nước. Bảng 1.6 mô tả một số quá trình điện cực trong các dung môi IL.

Bảng 1.6 Quá trình điện cực của các dung môi IL [57]

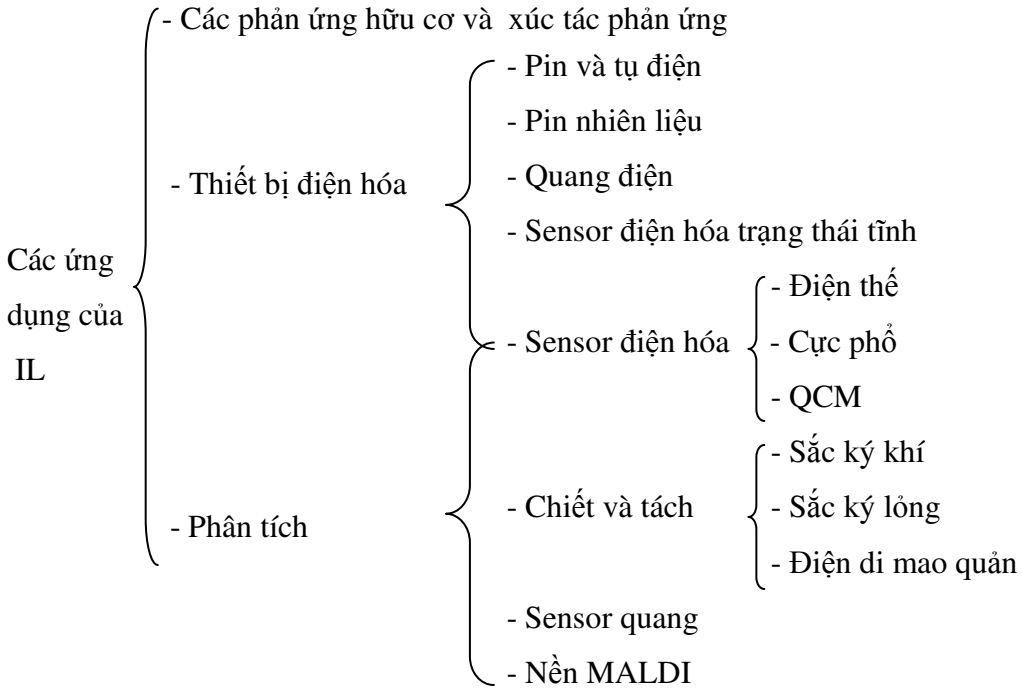
Quá trình điện cực	**Ví dụ**
Sự khử cation	$K^+ + e^- \rightarrow K$ $bmim^+ + e^- \rightarrow bmim \rightarrow bmim_2 \rightarrow$
Sự khử anion	$NO_3^- + 2e^- \rightarrow NO_2^- + O^{2-}$; $O^{2-} + NO_3^- \rightarrow NO_2^- + O_2^{2-}$ $CO_3^{2-} + 4e^- \rightarrow C + 3O^{2-}$ $Al_2Cl_7^- + 3e^- \rightarrow Al + AlCl_4^- + 3Cl^-$
Sự ôxy hóa anion	$SO_4^{2-} - 2e^- \rightarrow SO_3 + ½\ O_2$ $CO_3^{2-} - 2e^- \rightarrow CO_2 + ½\ O_2$ $BF_4^- - e^- \rightarrow BF_3 + ½\ F_2$; $F_2 + bmim^+ \rightarrow C_nF_{n+2}$
Phản ứng proton	$NO_3^- + H_2O + 2e- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$ $HCl_2^- + e- \rightarrow ½\ H_2 + 2Cl$

Điều này mở ra một chân trời mới cho các nhà nghiên cứu điện hóa và phân tích điện hóa. Trong nghiên cứu này IL kỵ nước (hydrophobic ionic liquid) Tributyl-(methoxylethyl) phosphonium bis (pentafluoroethansulfonyl)

amide $[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$ được nghiên cứu để sử dụng làm dung môi thay thế nước trong nghiên cứu tính chất điện hóa của trinitrotoluen (TNT).

** Ứng dụng của IL trong phân tích điện hóa và sensor điện hóa* [48]

Với những đặc tính ưu việt như khả năng sonvat tốt, độ dẫn cao, không bay hơi, độc tính thấp, cửa sổ điện hóa rộng, độ bền cao, làm cho IL phù hợp với rất nhiều lĩnh vực (được mô tả trên Hình 1.5). Một số lượng lớn các công trình đã công bố về ứng dụng của chúng trong lĩnh vực chế tạo sensor, trong các phản ứng hữu cơ, trong phân tích, đặc biệt là trong phân tích điện hóa [52].



Hình 1.5 Các ứng dụng của IL [52]

Sau đây là một số công trình nghiên cứu tiêu biểu trong những năm gần đây:

Năm 2007, Yonghong Li và các cộng sự đã biến tính điện cực GC bằng IL và hydroxyapatite kết hợp với phương pháp von-ampe hòa tan anot sóng vuông để phát hiện Pb và Cd với giới hạn phát hiện tương ứng là 2.10^{-10} mol/l và 5.10^{-10} mol/l [59].

Năm 2009, Yongxiang Sun và các cộng sự [60] đã sử dụng điện cực GC

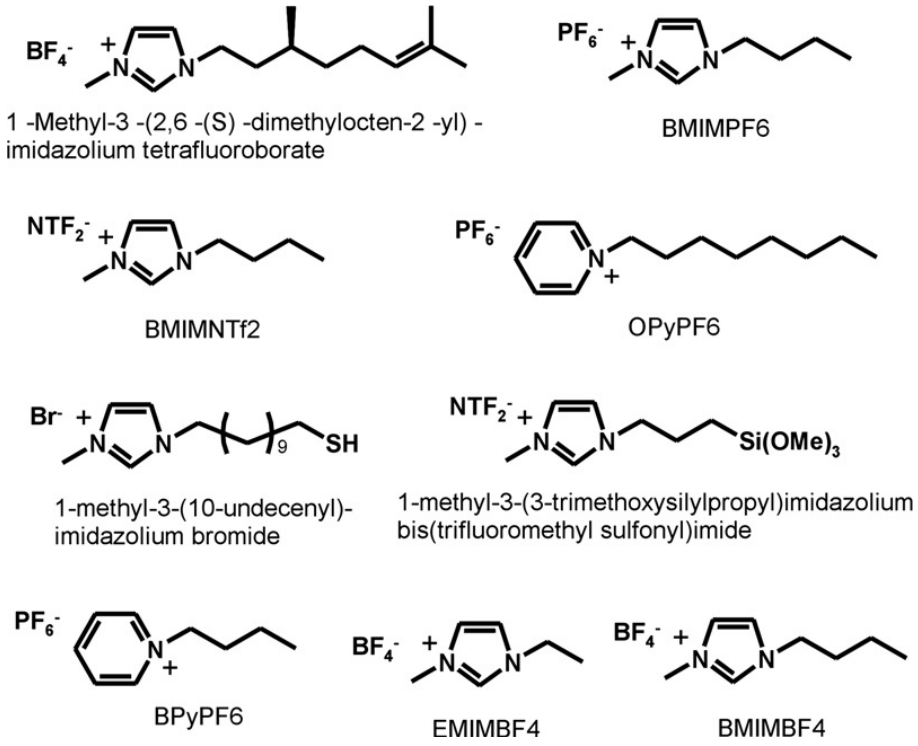
biến tính bởi nanotubes và gel IL để xác định hàm lượng Dopamine và Serotonin trong máu người với giới hạn phát hiện tương ứng là 60 nM và 8 nM. Ngoài ra, P. Zhuangying và các cộng sự đã xác định được hàm lượng vết Cd trong nước bằng cách biến tính điện cực GC sử dụng IL [BMIM][PF_6] với giới hạn phát hiện là $2,0.10^{-8}$ mol/l [61].

Năm 2010, M. Shamsipur và các cộng sự đã xác định được hàm lượng 2-furaldehyde trong dầu và nước thải của quá trình lọc dầu từ quá trình tái chế bằng cách sử dụng ba IL: 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [EMIM][BF_4]; 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, [BMIM][OTf]; và 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfon -yl) imide [bmpyrr][NTf_2] làm chất điện ly sử dụng phương pháp von-ampe sóng vuông và von-ampe xung vi phân, giới hạn phát hiện của 2-furaldehyde trong [EMIM][BF_4], [BMIM][OTf] và [BMPyrr][NTf_2] lần lượt là 1,4; 19,0 và 2,5µg/g [62].

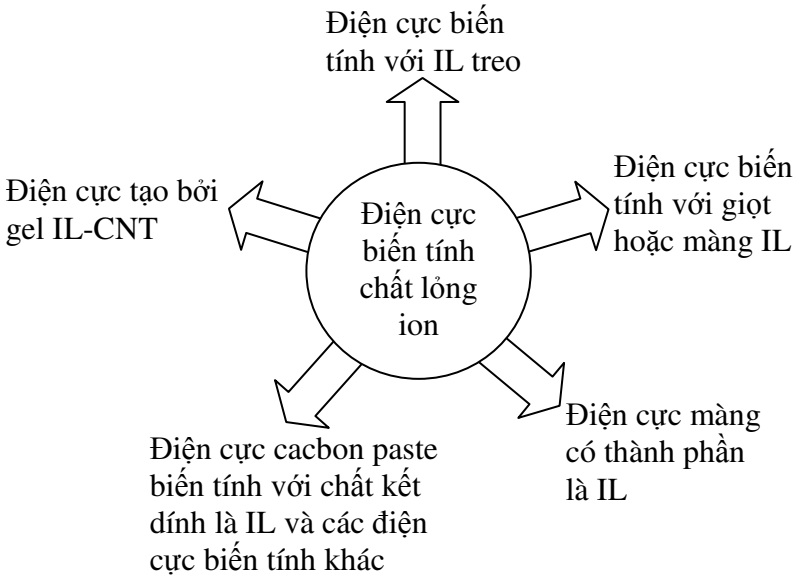
Gần đây, tác giả J. Ping và các đồng sự đã công bố xác định được đường chuẩn của Cd và Pb trong mẫu đất bằng điện cực màng bismut biến tính bởi IL n-octylpyridinium hexafluorophosphate với giới hạn phát hiện của Cd đạt 0,10 µg/l, của Pb là 0,12 µg/l [63]. Vào tháng 4 năm 2011, Jingwei Zhu và các đồng sự cũng đã công bố kết quả xác định các axit vô cơ bao gồm HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$ bằng cách sử dụng màng IL kỵ nước (trihexyltetradecyl phosphonium bis(2,4,4 trimethylpentyl) phosphinate [THTDP][TMPP]) trong sensor quang nhằm làm tăng độ bền và độ chọn lọc của sensor [64].

Ngoài ra, tác giả Takashi Kakiuchi và các đồng sự cũng đã công bố một số công trình mới của mình trong việc ứng dụng IL để tạo ra một lớp điện cực so sánh loại mới, có độ bền và độ ổn định thế rất tốt [65, 66, 67]. Hay một số nghiên cứu sử dụng IL làm điện cực chọn lọc ion phục vụ cho quá trình xác định một số nguyên tố [52, 64, 68]

Một số chất lỏng ion thường dùng trong biến tính điện cực được mô tả trên Hình 1.6.



Hình 1.6 Một số chất lỏng ion dùng biến tính điện cực [46].



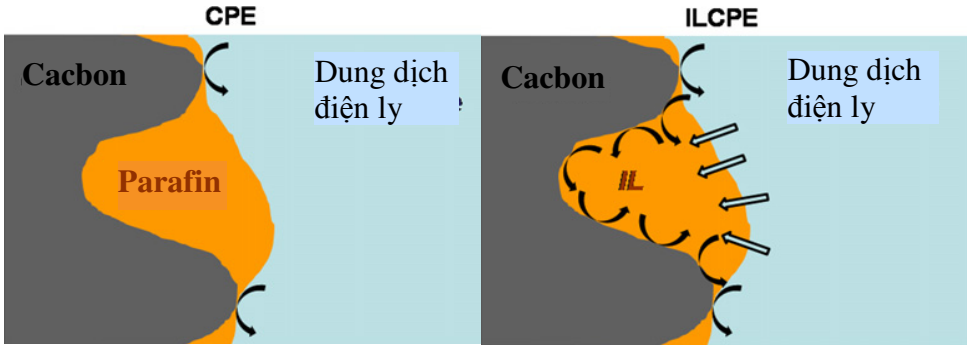
Hình 1.7 Các loại điện cực biến tính chất lỏng ion [46].

Phần lớn các điện cực biến tính với IL được chế tạo từ hai loại chính: Điện cực cacbon biến tính với chất kết dính là IL và điện cực tạo bởi gel IL-CNT (carbon nanotube-gel electrodes). Ban đầu, những nghiên cứu trên điện

cực biến tính chất lỏng ion tập trung vào sự chuyển đổi ion trên bề mặt gianh giới giữa chất lỏng ion và dung dịch nước. Nhưng hiện nay hầu hết các nghiên cứu trong lĩnh vực này lại tập trung vào những ứng dụng của chúng cho các cảm biến điện hoá với các màng đa thành phần, trong đó điện cực cacbon bột nhão là phổ biến nhất [46]. Các loại điện cực biến tính với chất lỏng ion được mô tả trên Hình 1.7.

* *Điện cực cacbon bột nhão biến tính bởi chất lỏng ion* (Ionic liquid cacbon paste electrode – ILCPE)

Gần đây, chất lỏng ion đã được sử dụng như là chất kết dính trong quá trình chế tạo điện cực cacbon bột nhão biến tính dạng hỗn hợp cho kết quả khá tốt. Chúng được chế tạo bằng cách trộn hạt than chì với chất lỏng ion, sau đó chuyển hỗn hợp này vào một khoang trong thân một ống nhựa cách điện. Các điện cực được chế tạo theo cách này (chất lỏng ion thay thế chất kết dính hữu cơ không dẫn điện) có chi phí thấp và dễ dàng chế tạo. Với lợi thế độ dẫn cao điện cực cacbon bột nhão biến tính chất lỏng ion (ILCPE) đã nâng cao hiệu quả sử dụng hơn rất nhiều so với điện cực cacbon bột nhão (CPE) truyền thống [49]. Hình 1.8 mô tả các cơ chế của phản ứng điện cực của CPE và ILCPE.



Hình 1.8 So sánh cơ chế phản ứng điện cực trên CPE và ILCPE [46].

Theo các kết quả nghiên cứu của Marcin Opallo cùng công sự (2011) trong [46] và Debbie S. Silvester cùng cộng sự (2011) trong [49] cho thấy , trên ILCPE dòng thu được (cả dòng faraday và dòng điện dung) cao hơn so với CPE truyền thống. Điều này có thể giải thích do sự chuyển electron trên

ILCPE xảy ra trong vùng diện tích lớn hơn (do dầu trong CPE đã được thay thế bằng chất lỏng ion có khả năng dẫn điện), trong khi đó trên CPE sự chuyển electron chỉ có thể diễn ra ở ranh giới giữa cacbon và dung dịch điện ly. Lý do khác giải thích cho việc dòng thu được cao hơn cũng có thể do những thay đổi trong quá trình trộn, khả năng hòa tan tốt hơn của chất phân tích trong IL (so với các chất kết dính là dầu) hoặc có sự tham gia của ranh giới bổ sung nơi có sự di chuyển qua ranh giới chất lỏng/chất lỏng có thể xảy ra (mũi tên trong Hình 1.8) [46, 49].

Gần đây nhất, năm 2013, Majid Arvand và cộng sự [69] đã sử dụng điện cực cacbon bột nhão biến tính kết hợp với phương pháp CV và DPV để phát hiện TNT trong môi trường PBS pH 7. Nhóm tác giả đã sử dụng một loại polime in phân tử (MIP) để biến tính điện cực cacbon bột nhão (CPE), các điện cực được chế tạo bằng cách trộn bột cacbon, parafin và MIP với tỉ lệ tốt ưu là 65,5:18,8:15,7 (theo khối lượng). Sau đó so sánh với CPE biến tính bằng polime thường (NIP – non-imprinted polymer) và CPE thường (tỉ lệ bột cacbon và parafin là 65:35). Kết quả cho thấy, MIP-CPE là tốt nhất với khoảng nồng độ tuyến tính của TNT từ 2 đến 1000 µmol/l và giới hạn phát hiện là 0,44 µmol/l. Phương pháp này cũng được áp dụng thành công trong việc phát hiện TNT trong mẫu nước tiểu và huyết thanh giả.

Tuy nhiên, tính cho đến thời điểm tháng 9/2013 chưa có công trình nghiên cứu nào đã được công bố trên thế giới cũng như ở Việt Nam, sử dụng điện cực cacbon bột nhão biến tính bởi chất lỏng ion $[C_4min][BF_4]$ để phát hiện TNT trong môi trường. Do vậy, đây là hướng để phát triển các nghiên cứu mới trong lĩnh vực này.

1.3.1.3 Vi điện cực

Một cách gần đúng, có thể định nghĩa những điện cực có kích thước nhỏ cỡ vài chục micromet trở xuống gọi là vi điện cực. Vi điện cực gồm 2 dạng: vi điện cực dạng đơn (single) và vi điện cực dạng tổ hợp (composite). Chúng có thể được chế tạo với nhiều hình dạng và vật liệu khác nhau, dựa

trên các kỹ thuật chế tạo rất đa dạng. Với vi điện cực dạng đơn có thể đo được những dòng thấp ($10^{-12} \div 10^{-9}$ Ampe) nhưng lại gặp khó khăn trong việc chế tạo các thiết bị đo có độ nhạy cao, trong khi đó các vi điện cực dạng tổ hợp được sử dụng rộng rãi hơn.

Vi điện cực có những đặc tính nổi bật so với điện cực kích thước thông thường như:

- Tốc độ của quá trình chuyển khối nhanh do sự khuếch tán cầu.
- Không phụ thuộc vào sự đối lưu.
- Nhanh chóng đạt được trạng thái ổn định.
- Có khả năng thực hiện các thí nghiệm với tốc độ cao do sự giảm dòng tụ điện, hằng số điện trở điện dung RC nhỏ, không đổi. Vì thế mà vi điện cực có thể sử dụng trong việc nghiên cứu những quá trình xảy ra trong khoảng thời gian ngắn.
- Có khả năng đo đạc trong những môi trường đặc biệt như các dung dịch có nồng độ chất điện ly rất nhỏ, trong các dung môi không phân cực, trong chất rắn và ngay cả trong chất khí, do vi điện cực hạn chế được sự giảm thế Ohm và dòng đáp ứng rất nhỏ.
- Không cần thiết thực hiện sự khử ôxy.
- Nâng cao được tỷ lệ giữa dòng Faraday và dòng tụ điện (I_F/I_C), tỷ lệ tín hiệu/ nhiễu nên độ nhạy cao.
- Có thể tăng được tín hiệu dòng nhờ sử dụng vi điện cực dạng tổ hợp.

Với những ưu điểm nổi bật ở trên, vi điện cực đã mở ra những hướng đi mới mẻ trong các lĩnh vực nghiên cứu của điện hoá, công nghệ sinh học, y học và môi trường.

Trên thế giới, việc sử dụng vi điện cực sợi cacbon với kỹ thuật Von-Ampe hòa tan đã được sử dụng khá rộng rãi. Công bố của các tác giả trong [74, 75, 76] đã chỉ ra rằng, kỹ thuật phân tích stripping có thể phù hợp để đo liên tục ngay tại hiện trường hàm lượng các kim loại nặng trong nước sông

như Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}.... Với sensor loại này nhóm tác giả đã xác định được hàm lượng các kim loại nặng trong nước tới hàm lượng cỡ ppb.

Vi điện cực cũng được một số nhà nghiên cứu sử dụng để phát hiện TNT như của nhóm tác giả L. Agüí và cộng sự (2005), trong đó vi điện cực được chế tạo từ sợi cacbon kết hợp với kỹ thuật SWV để phát hiện TNT với giới hạn phát hiện khoảng 0,03 mg/ml, tác giả cũng áp dụng phương pháp này để phát hiện TNT trong mẫu đất và nước với độ thu hồi đạt 95%. Ngoài ra, vi điện cực sợi cacbon còn được các nhóm tác giả trong [12, 77, 78] sử dụng để chế tạo các thiết bị phát hiện TNT trên hiện trường.

Một trong những nguyên liệu phổ biến để chế tạo vi điện cực là sợi cacbon (sợi than hay carbon fiber) [79, 80] và sợi vàng.

Sợi than thường được sử dụng để chế tạo vi điện cực cho các thiết bị phát hiện TNT ngoài hiện trường dựa trên những ưu điểm nổi bật của vi điện cực. Theo tài liệu [81], nhóm nghiên cứu đã sử dụng vi điện cực sợi cacbon cho cảm biến điều khiển từ xa với vi điện cực được chế tạo từ 20 sợi cacbon có đường kính 8 µm, trước khi chế tạo điện cực sợi cacbon được làm sạch bằng cách ngâm trong dung dịch axit HNO_3 6 M trong vòng 10 s, sau đó được rửa lại bằng axeton và nước cất hai lần. Thiết bị này đã được sử dụng để phát hiện TNT trong các mẫu nước sông, nước ngầm, nước uống với giới hạn phát hiện thấp cỡ ppb. Sau đó, năm 2003 J. Wang và S. Thongngamdee [78] đã nâng cấp hệ thống sensor trên thành hệ thống theo dõi dòng chảy trực tuyến, để phát hiện TNT trong môi trường nước sông và nước biển với giới hạn phát hiện TNT là 25 ppb. Năm 2005, Xiaojuan Fu và cộng sự [12] cũng đã sử dụng hệ cảm biến điện hóa điều khiển từ xa để phát hiện TNT trong nước biển với điện cực làm việc điện cực sợi cacbon và sử dụng kỹ thuật quét sóng vuông, thiết bị này có thể phát hiện TNT ở mức xấp xỉ 100 ppb.

Như vậy, trong hầu hết các nghiên cứu vi điện cực chế tạo từ sợi cacbon được sử dụng cho các thiết bị quan trắc tại hiện trường với các ưu điểm như: Độ nhạy, độ chọn lọc, độ chính xác và độ tin cậy cao. Thiết bị

không quá đắt tiền, nhỏ gọn, có thể dễ dàng di chuyển giữa các điểm quan trắc. Đây là ứng dụng nổi bật của vi điện cực mà các điện cực kích thước lớn khác không có được.

Tuy nhiên, ở nước ta hiện nay việc chế tạo vi điện cực dựa trên 2 vật liệu sợi than và sợi vàng, sử dụng cho các thiết bị phát hiện TNT ngoài hiện trường còn khá mới mẻ, chính vì vậy Luận án cũng tập trung nghiên cứu cách chế tạo các vi điện cực, nhằm tạo tiền đề cho việc chế tạo các thiết bị phát hiện TNT ngoài hiện trường.

1.3.1.4 Một số loại điện cực làm việc khác

Bảng 1.7 Tổng hợp các kết quả phát hiện TNT trên các vật liệu từ cacbon.

Vật liệu điện cực	Dung dịch điện li	Giới hạn phát hiện	Nhóm tác giả
Cacbon in lưới	PBS 0,05 M pH 6,5	200 ppb	Joseph Wang và cộng sự 1998 [77]
ống nano cacbon	Nước biển	0,6 ppb	Wang và cộng sự (2004) [37]
Metal NP–CNT	PBS	1,0 ppb	Hrapovic và cộng sự (2006) [82]
Triphenylene–CNT	NaCl	5,0 ppb	Zhang và cộng sự (2006) [83]
Cacbon in lưới	PBS 0,1 M pH 7,4	~ 0,1 ppb	Jun Wang và cộng sự 2008 [40]
Kim cương phủ Bo	KH_2PO_4/ K_2HPO_4 1:1, pH 7	10 ppb	J. de Sanoit và cộng sự 2009 [14]
Graphen	PBS	1,0 ppb	Tang và cộng sự (2010) [84]
PtNP–graphen NS	PBS	0,3 ppm	Gou và cộng sự (2010) [85]
IL–3D-graphen	NaCl	0,5 ppb	Gou và cộng sự (2010) [86]
Graphen	Nước biển	1,0 ppm	Goh and Pumera (2011) [87]
Cacbon in lưới	PBS pH7	0,4 μM	Caygill JS và cộng sự (2013) [36]
Graphen	Nước biển	0,1 ppm	Tan và cộng sự (2013) [35]

Cacbon là loại vật liệu gần như phổ biến nhất được sử dụng để chế tạo điện cực trong các nghiên cứu điện hóa. Ngoài các vật liệu cacbon kể trên còn

có một số vật liệu cacbon khác cũng được các nhà nghiên cứu trên thế giới sử dụng để chế tạo điện cực như trình bày trong Bảng 1.7.

Ngoài vật liệu cacbon, một số kim loại quý có thể sử dụng để chế tạo điện cực, trong đó bạch kim và vàng [7, 16, 88] là các kim loại được sử dụng rộng rãi nhất, vì chúng có động học chuyển electron rất thuận lợi do khoảng thế anốt rộng, nhưng do quá thế hydro thấp nên làm hạn chế khoảng thế catốt (trong khoảng –0,2 → –0,5V, phụ thuộc vào độ pH). Hơn nữa, dòng nền cao kèm theo sự hình thành của lớp oxit trên bề mặt hoặc lớp hydro hấp phụ có thể ảnh hưởng lớn đến động học của phản ứng điện cực, dẫn đến số liệu không chính xác. Những khó khăn này có thể được khắc phục bằng cách quét thế vòng (CV) để làm sạch và hoạt hóa điện cực trước khi sử dụng. Trong môi trường không có nước, sự tạo thành các lớp bề mặt là ít nghiêm trọng nên điện cực kim loại quý thường là một lựa chọn lý tưởng. So với các điện cực bạch kim, các điện cực vàng là trơ hơn, do đó ít bị hình thành lớp ôxít bền hoặc nhiễm bẩn trên bề mặt [16]. Các điện cực vàng cũng được sử dụng rộng rãi làm vật liệu nền cho các điện cực biến tính bởi đơn lớp lưu huỳnh hữu cơ tự sắp xếp hoặc cho các phép đo hòa tan lượng nhỏ kim loại [16].

Điện cực vàng hoạt động tương tự như bạch kim, nhưng có tính năng hạn chế trong khoảng thế dương do quá trình oxy hóa bề mặt của nó [88]. Điện cực vàng hình thành lớp oxit bền trên bề mặt trong quá trình phân cực anốt trước khi giải phóng Oxy và nó có thể bị khử hoàn toàn tạo ra lớp kim loại vàng trong quá trình quét catốt. Tuy nhiên, vàng rất dễ bị ăn mòn nếu có mặt các anion Cl^- và CN^-, do đó nên hạn chế việc áp dụng các phương pháp làm sạch điện hoá trong quá trình nghiên cứu. Một ví dụ về ứng dụng trong phân tích điện hóa của điện cực vàng là việc phân tích lượng vết của thủy ngân [7].

Vàng cũng như các loại vật liệu điện cực khác, nó được sử dụng chế tạo điện cực ở nhiều dạng khác nhau, như điện cực kích thước lớn, vi điện cực (dạng đơn và dạng tổ hợp) hay điện cực biến tính tùy thuộc vào mục đích của

từng nghiên cứu. Trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu sử dụng điện cực vàng để phát hiện TNT như nghiên cứu của Robert G. Bozic và cộng sự (2008) [89], nhóm tác giả đã sử dụng phương pháp SWV với điện cực vàng đĩa quay và điện cực vàng biến tính với đơn lớp ankanetiol để phát hiện TNT trong PBS pH 7, cho giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng tương ứng là 3 ppb và 8 ppb. Cũng bằng cách biến tính điện cực vàng, Ilenia Tredici và cộng sự (2010) [44] đã sử dụng phương pháp DPV và điện cực vàng biến tính với đơn lớp a-cyclodextrin trong dung dịch KCl 0,1 M pH 6,5 cho giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng tương ứng là 20 và 30 µg/l, sau đó chúng được áp dụng thành công để phát hiện các mẫu TNT giả trong nước khoáng và nước máy với độ thu hồi từ 96 đến 102%.

1.3.2 Phân tích TNT bằng phương pháp Von-Ampe

Phương pháp điện hóa thường được sử dụng để xác định nồng độ chất ô nhiễm (cả định tính và định lượng) trong sinh quyển, với một số ưu điểm nổi bật:

- Độ nhạy, độ chọn lọc, độ chính xác và độ tin cậy tương đối cao.
- Việc xử lý và chuẩn bị các mẫu khá đơn giản và nhanh chóng. Có thể dễ dàng thực hiện bởi các kỹ thuật viên với quy trình phân tích được tự động hóa.
- Thiết bị nhỏ gọn, không quá đắt tiền, có thể lắp đặt tại hiện trường. Đây là ưu thế nổi bật của phương pháp điện hóa mà các phương pháp khác không có được.
- Có thể sử dụng với các thiết bị vi phân tích, như các máy phân tích hay các bộ quan trắc với các mục đích khác nhau, có thể áp dụng với số lượng lớn các chất nghiên cứu hoặc phân tích đồng thời nhiều thành phần.

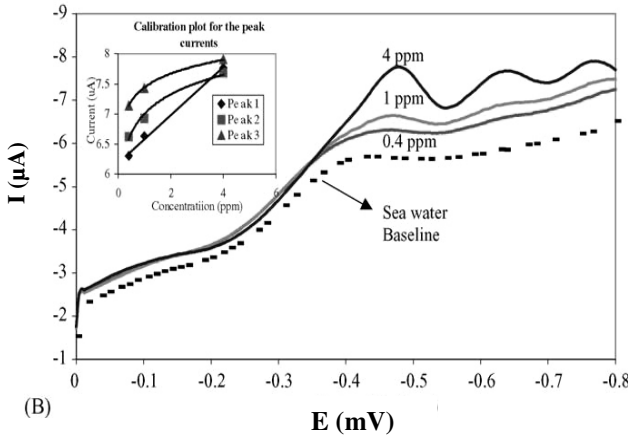
Tất cả các ưu điểm trên đã thể hiện lợi thế của phương pháp điện hóa so với một số phương pháp khác với những hạn chế như không thể sử dụng ngoài hiện trường và chi phí rất tốn kém.

Trên thực tế, tất cả các phương pháp phân tích thông thường đều có thể sử dụng trong phân tích môi trường, việc lựa chọn phương pháp phù hợp phụ thuộc vào đặc tính của chất cần phân tích và chất nền, cũng như yêu cầu về độ nhạy và độ chọn lọc.

Một trong những phương pháp điện hóa được sử dụng nhiều nhất đó là phương pháp Von-Ampe với các kỹ thuật quét thế khác nhau. Đã có rất nhiều các công trình nghiên cứu trên thế giới được công bố trên cơ sở các phương pháp Von-Ampe, sử dụng hệ ba điện cực với các loại vật liệu điện cực khác nhau.

1.3.2.1 Phương pháp Von-Ampe sóng vuông (SWV)

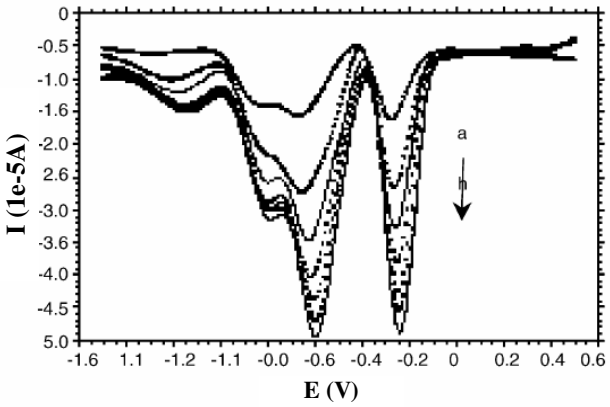
Năm 2005, Xiaojuan Fu và cộng sự [12] đã sử dụng hệ cảm biến điện hóa điều khiển từ xa để phát hiện TNT trong môi trường biển với điện cực làm việc điện cực sợi cacbon và kỹ thuật quét sóng vuông. Kết quả cho thấy, trên phổ đồ SWV của dung dịch TNT trong nước biển xuất hiện ba píc tại các thế –0,43 V; –0,62 V và –0,78 V (Hình 1.9), với giới hạn phát hiện TNT ở mức xấp xỉ 100 ppb.



Hình 1.9 Phổ đồ SWV của dung dịch TNT ở nồng độ khác nhau của TNT trong nước biển [12].

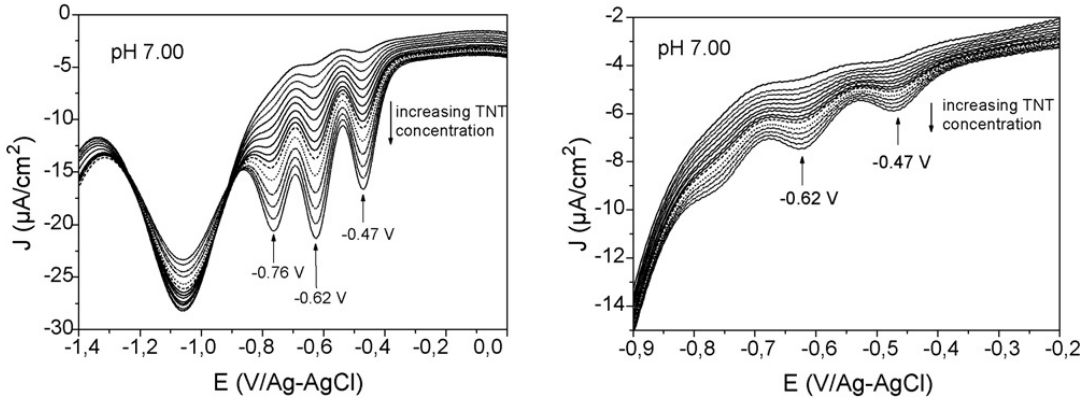
Cũng bằng cách sử dụng phương pháp SWV kết hợp với quét CV, N. Pon Saravanan và cộng sự (2006) [31] đã sử dụng điện cực glassy cacbon để phát hiện TNT và một số chất nổ khác trong TBABr (Tetrabutyl amoni bromit) pha trong axetonitrin. Kết quả cho thấy, trên phổ đồ SWV của TNT

xuất hiện ba píc tại các thế –0,25 V, -0,6 V và -0,8 V (so với Ag/AgCl) (Hình 1.10), mối quan hệ của nồng độ TNT và dòng píc tuyến tính trong khoảng từ 38 đến 139 ppm với giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng tương ứng là 1 ppm và 10 ppm. Phương pháp này cũng được nhóm tác giả ứng dụng thành công trong việc phát hiện TNT và một số chất nổ khác trong đất.



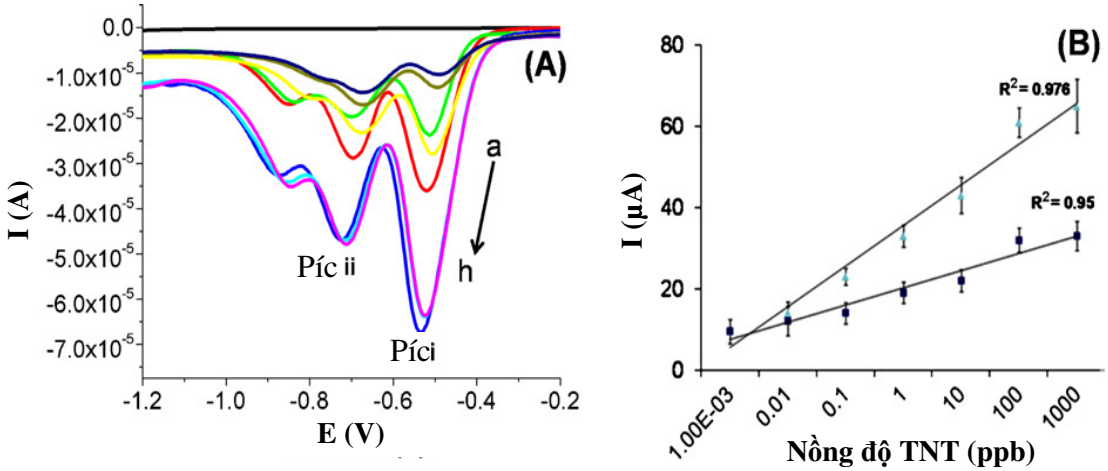
Hình 1.10 Phổ đồ SWV của dung dịch TNT với các nồng độ khác nhau [31].

Ngoài ra, J. de Sanoit và cộng sự (2009) [14] đã sử dụng kỹ thuật sóng vuông để phát hiện TNT trong dung dịch KCl 0,5 M, axetonitrin (5%), KH_2PO_4/K_2HPO_4 1:1, pH 7 trên điện cực Bo trên nền Kim cương. Kết quả cho thấy, trên phổ đồ SWV xuất hiện bốn píc của TNT tại các thế −0,47 V; –0,62 V và –0,76 V (so với Ag/AgCl) (Hình 1.11), giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng tương ứng là 10 và 25 µg/l. Phương pháp này đã được tác giả ứng dụng thành công trong việc phát hiện TNT trong một số mẫu môi trường.



Hình 1.11 Phổ đồ SWV của dung dịch TNT ở các nồng độ khác nhau. Điều kiện: [KCl] = 0,5 mol/l, axetonitril (5 vol%), PBS ở pH 7,00 [14].

Theo công bố mới nhất của Kavita Sablok cộng sự (2013) [32], nhóm tác giả đã sử dụng điện cực in lưới biến tính với oxít graphen/ống nano cacbon (a-rG/GO/CNT modified screen printed electrode) để phát hiện TNT trong môi trường đệm photphat pH 7,4, điện cực được ngâm trong dung dịch TNT 15 phút ở các nồng độ từ 1 ppt đến 1 ppm trước khi quét. Kết quả cho thấy, trên phổ đồ SWV xuất hiện ba píc khử của TNT tại các thế –0,525 V; –0,706 V và –0,810 V (so với Ag/AgCl) (Hình 1.12).



Hình 1.12 (A) Phổ SWV của dung dịch TNT trong PBS ở các nồng độ khác nhau. (B) Sự phụ thuộc của nồng độ vào píc khử TNT [32].

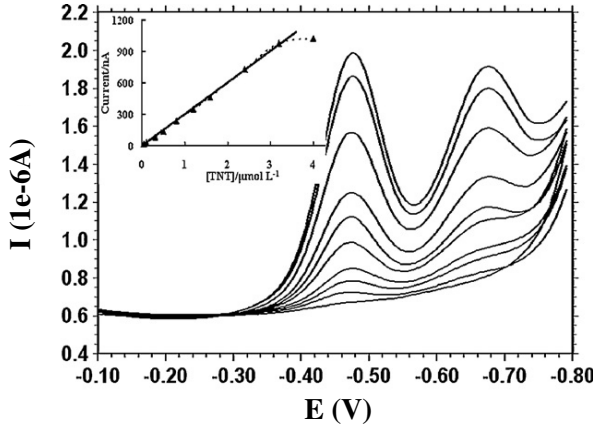
Đường chuẩn thu được từ phổ đồ có hệ số tương quan tương đối cao và độ lệch chuẩn khoảng 5%, phương pháp này có thể phát hiện TNT ở nồng độ 0,01 ppb, đây là nồng độ thấp nhất có thể phát hiện được theo phương pháp Von-Ampe với kỹ thuật sóng vuông theo các tài liệu thu thập được.

Như vậy, cho đến nay thì việc phát hiện TNT bằng phương pháp SWV cho kết quả tốt nhất là công trình của nhóm tác giả Kavita Sablok cộng sự (2013) [32].

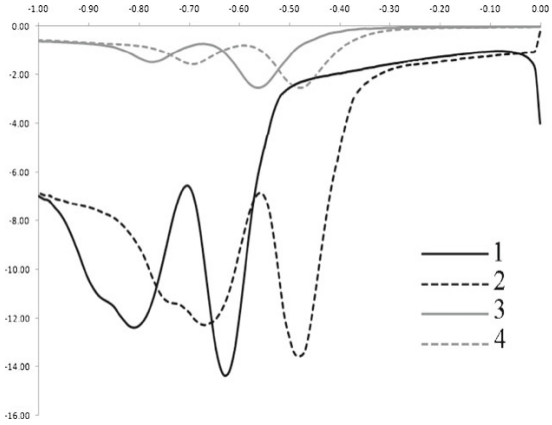
1.3.2.2 Phương pháp Von-Ampe xung vi phân (DPV)

Dongxia Nie và cộng sự (2011) [33] đã kết hợp phương pháp Von-Ampe xung vi phân với quét CV để phát hiện TNT trong PBS 0,2 M (pH = 7) trên điện cực glassy cacbon biến tính với lớp vàng nano và đơn lớp ankanetiol, thời gian hấp phụ TNT trước khi quét là 30 s (Hình 1.13). Kết quả

cho thấy, khoảng tuyến tính của nồng độ TNT khá rộng từ $4{,}0.10^{-8}$ đến $3{,}2.10^{-6}$ M với giới hạn phát hiện $1{,}3.10^{-8}$ M (khoảng 3 ppb), điện cực này cũng được sử dụng để phát hiện TNT trong nước thải với độ thu hồi 96-97% và nước sông với độ thu hồi 94-97%.



Hình 1.13 Phổ đồ DPV của dung dịch TNT trong PBS 0,2 M (pH = 7) và đường chuẩn tương ứng với nồng độ: 0,04; 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,2; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0 µM (từ dưới lên trên), thời gian hấp phụ TNT là 30 s [33].

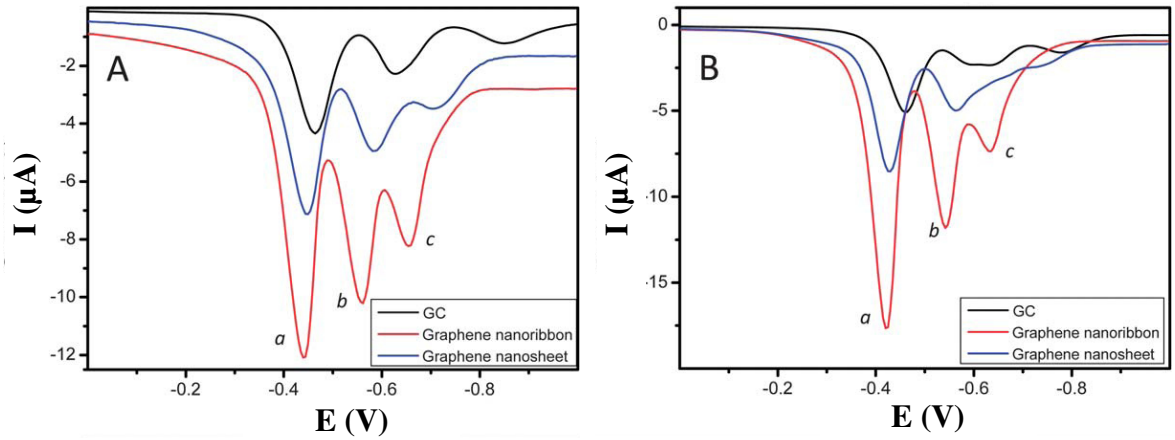


Hình 1.14 Phổ đồ DPV của TNT trên các hệ điện cực khác nhau, đường 1 và 2 là hệ điện cực in lưới biến tính MIP, đường 3 và 4 là hệ điện cực in lưới thường [34]

Kỹ thuật quét DPV cũng được M. Pesavento và cộng sự (2013) [34] sử dụng để phát hiện TNT trên hệ điện cực in lưới biến tính MIP (MIP - molecular imprinted polymers) trong các dung dịch nền khác nhau. Kết quả cho thấy, trên phổ đồ DPV xuất hiện ba píc khử của TNT (Hình 1.14) với giới hạn phát hiện cỡ 5×10^{-7} M (khoảng 113 ppb). Phép đo được thực hiện với một

thể tích rất nhỏ (20 µl) trong điều kiện không loại bỏ không khí, vì vậy nó rất thích hợp cho việc sử dụng ngoài hiện trường.

Ngoài ra, trong nghiên cứu gần đây nhất của mình, Shu Min Tan và cộng sự (2013) [35] đã kết hợp kỹ thuật DPV (Hình 1.15) và quét CV để phát hiện TNT trong mẫu nước biển với dung dịch điện ly hỗ trợ là đệm borat 20 mM pH 9,2 trên ba điện cực làm việc: điện cực glassy cacbon (GC), điện cực GC biến tính với dải nano graphen và điện cực GC biến tính với tấm nano graphen, giới hạn phát hiện thu được trên các điện cực tương ứng là 0,520 ppm; 0,140 ppm và 0,510 ppm. Phương pháp này cũng được tác giả sử dụng thành công trong việc phát hiện TNT trong nước biển.



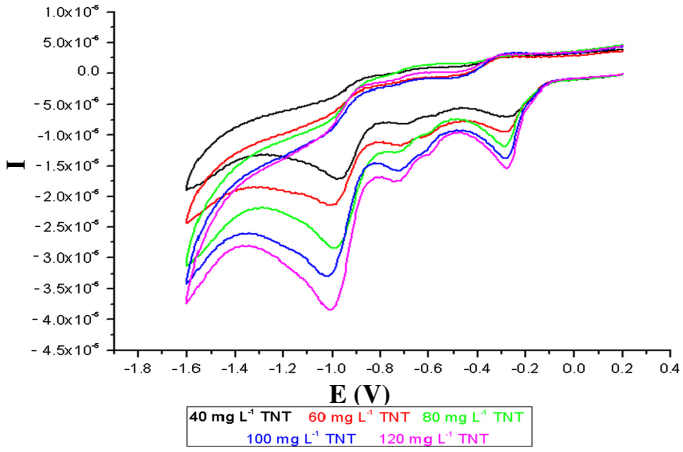
Hình 1.15 Phổ đồ DPV của dung dịch TNT 20 ppm trên điện cực glassy cacbon (GC), biến tính dải nano graphen và biến tính tấm nano graphen trong dung dịch đệm borat (A) và nước biển (B). Điều kiện: đệm borat 20 mM, pH 9,2. Tỷ lệ nước biển : đệm borat 200 mM (B) là 9: 1 [35].

Như vậy, cho đến nay theo các tài liệu thu thập được thì kết quả tốt nhất cho việc phát hiện TNT bằng phương pháp Von-Ampe với kỹ thuật DPV là của nhóm tác giả Dongxia Nie và cộng sự (2011) [33].

1.3.2.3 Phương pháp Von-Ampe thế vòng (CV)

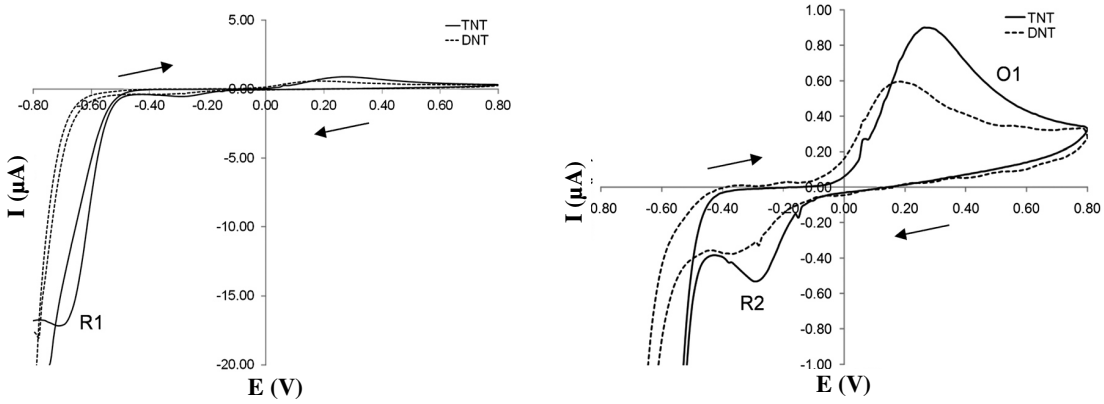
Nhóm tác giả Ayşem Üzer và cộng sự (2013) [9] đã sử dụng phương pháp quét thế vòng để phát hiện TNT và một số thuốc nổ khác trên điện cực glassy cacbon trong dung dịch TBAB (Tetrabutylammonium bromide) 0,04 M có chứa acetonitrile. Kết quả cho thấy, trên phổ đồ CV xuất hiện ba píc tại

các thế -0,28 V; -0,7 V và -1,0 V (so với Ag/AgCl) (Hình 1.16), mối quan hệ của nồng độ TNT và píc dòng tuyến tính trong khoảng từ 40 đến 120 mg/l với giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng tương ứng là 11,2 mg/l và 23 mg/l.



Hình 1.16 Phổ 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].

Cũng bằng cách sử dụng phương pháp quét CV, nhóm tác giả Caygill JS và cộng sự (2013) [36] đã sử dụng điện cực cacbon in lưới để phát hiện TNT và DNT trong PBS pH 7. Kết quả cho thấy, trên phổ đồ CV xuất hiện ba píc tại các thế +0,25 V; -0,30 V và -0.72 V (so với Ag/AgCl) (Hình 1.17) trong đó píc tại -0,72 V tỉ lệ tốt nhất với nồng độ TNT do đó nó được sử dụng để tính toán, mối quan hệ của nồng độ TNT và píc dòng tuyến tính trong khoảng khá rộng từ 1 đến 200 µM với giới hạn phát hiện là 0,4 µM (khoảng 91 ppb).



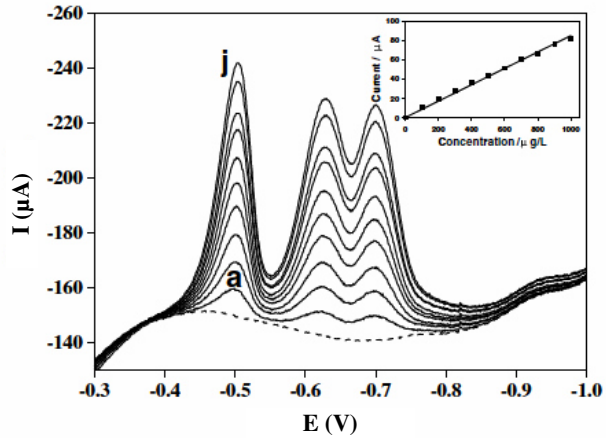
Hình 1.17 Phổ đồ CV của dung dịch TNT và DNT 200 µM trong PBS pH 7 (so với Ag/AgCl) ở tốc độ quét 20 mV/s [36].

Các nghiên cứu cho thấy rằng, phương pháp CV cho kết quả không nhạy bằng các kỹ thuật quét thế khác và có giới hạn phát hiện cao hơn. Tuy nhiên, dựa vào phổ đồ CV của dung dịch TNT cho thấy, quá trình khử nhóm NO_2 là bất thuận nghịch, cũng như sự ảnh hưởng của oxy hòa tan trong dung dịch đến tín hiệu của TNT.

Như vậy, cho đến nay theo các tài liệu thu thập được thì kết quả tốt nhất cho việc phát hiện TNT bằng phương pháp CV là của nhóm tác giả Caygill JS và cộng sự (2013) [36]

1.3.2.4 Phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ (AdSV)

Để nâng cao hiệu quả của phương pháp Von-Ampe, các nhà nghiên cứu đã sử dụng phương pháp AdSV kết hợp với các kỹ thuật quét thế khác nhau, có bổ xung thêm giai đoạn làm giàu trước khi quét, cho kết quả tương đối tốt [32, 37, 38]. Sau đây là một số nghiên cứu phát hiện TNT dựa trên phương pháp này.

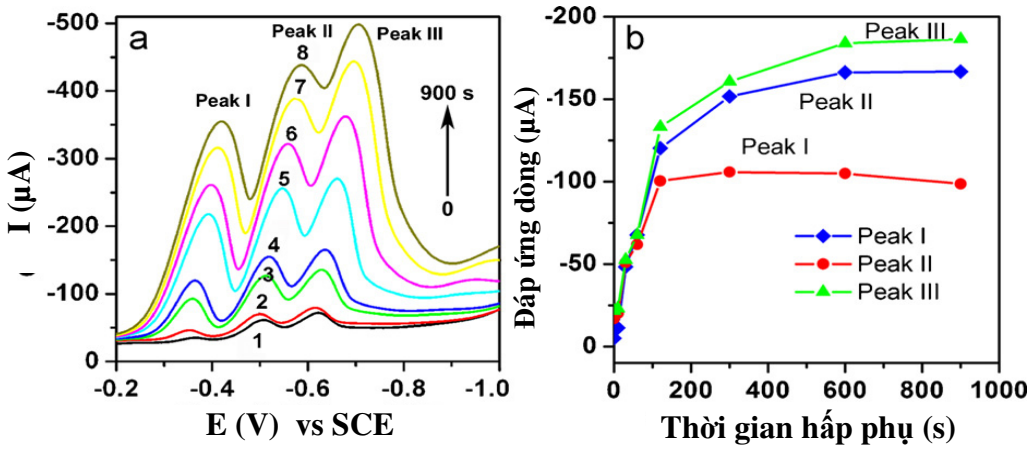


Hình 1.18 Phổ đồ AdSV của TNT trong dung dịch NaCl 0,5 M ở các nồng độ từ 100 µg/l đến 1000 µg/l, thời gian hấp phụ TNT là 120 s [37].

Năm 2004, Joseph Wang và cộng sự [37] đã sử dụng phương pháp AdSV với kỹ thuật quét thế tuyến tính (LSV) để phát hiện TNT trên điện cực glassy cacbon biến tính với ống cacbon nano đa lớp (MWCNT) trong dung dịch NaCl 0,5 M và trong nước biển. Thời gian hấp phụ TNT cũng được tác giả khảo sát từ 0 đến 240 s và rút ra thời gian tốt nhất để hấp phụ TNT trên bề mặt điện cực là 120 s. Kết quả cho thấy, trên phổ đồ Von-Ampe của TNT

xuất hiện ba píc tại các thế -0,50 V; -0,63 V và -0,70 V (so với Ag/AgCl) (Hình 1.18), mối quan hệ của nồng độ TNT và píc dòng tuyến tính trong khoảng khá rộng từ 100-1000 µg/l với độ lệch chuẩn tương đối của đường chuẩn thu được là RSD = 3,6% và giới hạn phát hiện là 0,6 µg/l.

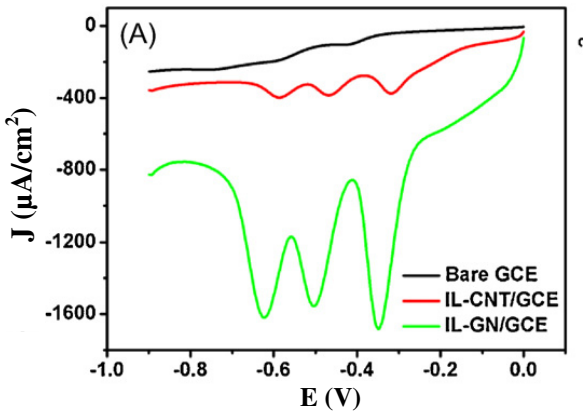
Cũng bằng cách sử dụng phương pháp này, Jianfeng Zang và đồng nghiệp (2011) [38] đã kết hợp với kỹ thuật quét thế tuyến tính để phát hiện TNT trên điện cực glassy cacbon biến tính OMC trong dung dịch NaCl 0,5 M. Kết quả trên phổ đồ AdSV thu được 3 píc khử tại -0,37 V ; -0,51 V và -0,62 V (so với điện cực calomen) (Hình 1.19), đồng thời ảnh hưởng của thời gian hấp phụ TNT đến dòng píc khử cũng được tác giả khảo sát từ 0 đến 900 s và cho kết quả tốt nhất tại 120 s tại thế 0 V, nồng độ TNT tuyến tính trong khoảng từ 0 đến 50 ppb với giới hạn phát hiện là 0,2 ppb.



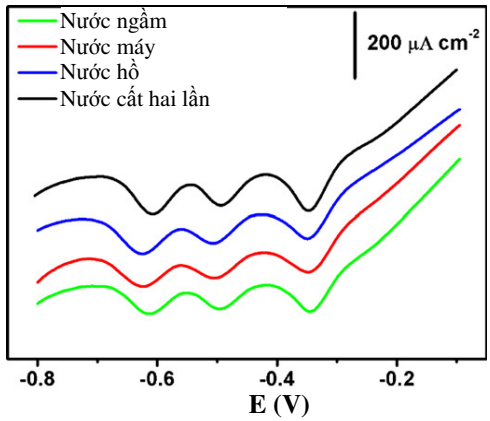
Hình 1.19 Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dòng píc khử của dung dịch 50 ppb TNT trên điện cực GC biến tính OMC. (a) (1) 0 s, (2) 10 s, (3) 30 s, (4) 60 s, (5) 120 s, (6) 300 s, (7) 600 s, (8) 900 s. (b) Sự phụ thuộc của cường độ dòng vào thời gian hấp phụ [38].

Ngoài ra, năm 2011 Shaojun Guo và cộng sự [39] đã sử dụng phương pháp làm giàu (với thời gian 150 s) và quét thế tuyến tính để phát hiện TNT trong PBS 0,1 M, KCl 0,2 M (pH 7) trên ba điện cực làm việc : trên điện cực GC, điện cực GC biến tính IL-CNT và điện cực GC biến tính IL-GN. Kết quả khảo sát trên điện cực GC biến tính IL-GN, trên phổ đồ AdSV của TNT xuất hiện ba píc tại –0,37 V; –0,52 V và –0,64 V (Hình 1.20), khoảng tuyến tính

từ 0,03 đến 1,5 ppm và giới hạn phát hiện là 4 ppb, phương pháp này cũng được tác giả sử dụng thành công trong việc phát hiện TNT trong các mẫu nước ngầm, nước hồ, nước máy và nước cất hai lần (Hình 1.21).



Hình 1.20 Phổ đồ AdSV của dung dịch TNT 4 ppm trong PBS 0,1 M với KCl 0,2 M (pH 7) trên các điện cực khác nhau (tốc độ quét 50 mV/s, thời gian hấp phụ 150 s tại 0 V).



Hình 1.21 Phổ đồ AdSV của dung dịch TNT 300 ppb trong PBS 0,1 M với KCl 0,2 M pH 7 (tốc độ quét 50 mV/s, thời gian hấp phụ 150 s tại 0 V) [39].

Như vậy, nghiên cứu cho kết quả tốt nhất theo phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ là nghiên cứu của Kavita Sablok cộng sự (2013) [32] với giới hạn phát hiện là 0,01 ppb.

Kết luận chung:

Từ các tài liệu tác giả thu thập được cho đến tháng 9/2013 về tình hình nghiên trong nước và trên thế giới cho thấy:

- Việc sử dụng chất lỏng ion $[C_4min][BF_4]$ để biến tính điện cực các bon bột nhão, sử dụng trong nghiên cứu tính chất điện hóa của TNT còn mới chưa có nghiên cứu nào công bố về vấn đề này. Do vậy, có thể khai thác cho những nghiên cứu mới của Luận án.
- Việc chế tạo vi điện cực sử dụng cho các thiết bị phát hiện TNT ngoài hiện trường còn mới ở Việt Nam, chưa có nghiên cứu nào được công bố về vấn đề này. Trên thế giới, việc chế tạo vi điện cực sợi than cho các thiết bị phát hiện TNT ngoài hiện trường có được

một số tác giả công bố trong [12, 78, 81], tuy nhiên giới hạn phát hiện TNT cao hơn so với các điện cực khác do diện tích bề mặt các vi điện cực nhỏ. Do vậy, tác giả luận án đề xuất sử dụng chất lỏng ion với vai trò làm giàu TNT, nhằm mục đích lôi kéo TNT trong pha nước sang pha chất lỏng ion, từ đó có thể hạ thấp giới hạn phát hiện TNT trên vi điện cực.

- Trong các phương pháp điện hóa phát hiện TNT thì phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ (AdSV) cho giới hạn phát hiện TNT thấp nhất, do vậy nó được lựa chọn sử dụng cho các nghiên cứu trong Luận án.

Chương 2: THỰC NGHIỆM

2.1 THIẾT BỊ, DỤNG CỤ VÀ VẬT LIỆU

2.1.1 Thiết bị và dụng cụ

Các nghiên cứu được thực hiện trên thiết bị điện hóa CPA- HH5 chế tạo tại Phòng Tin học trong Nghiên cứu hóa học (CACR) – Viện Hóa học.

+ Hệ thiết bị đo: Gồm máy đo, hệ bình đo được điều khiển tự động bằng máy tính.

Hình 2.1 Hệ thống thiết bị phân tích điện hoá đa năng CPA-HH*.

+ Hệ điện cực

Điện cực làm việc (WE): các loại điện cực chế tạo được.

Điện cực so sánh (RE) : điện cực Ag/AgCl/Cl^-

Điện cực đối (CE): điện cực Pt.

Với các phép khảo sát tính chất điện hóa của các điện cực chế tạo được, sử dụng hệ điện hóa ba điện cực. Các giá trị thế đo được trong luận án là giá trị thế so với điện cực so sánh Ag/AgCl.

+ Cân điện tử 4 số Shimadzu AUX220.

+ Máy khuấy từ IKA tốc độ khuấy 1200 vòng/phút

+ Máy cất nước hai lần Hamilton Laboratory Glass Limited.

+ Bể làm sạch siêu âm Ultrasonicsteri-Cleaner (ISO-9001/ISO13485)

+ Một số dụng cụ khác.

+ Phần mềm điều khiển quá trình đo đi kèm với hệ thống thiết bị phân tích điện hoá đa năng CPA-HH*có bao gồm các chức năng sau: Có thể sử dụng hệ 2, 3 hoặc 4 điện cực, cho phép chọn điện cực làm việc thích hợp với các chế độ đo khác nhau và độ nhạy cho từng kênh đo, có thể đặt chế độ: tiền điện phân, thế và thời gian điện phân, số chu kỳ đo (với chế độ quét thế vòng), kiểu biểu diễn đồ thị (I - E hay logI - E) và một số chức năng khác. Ngoài ra, hệ thống có thể tự động kiểm tra và thông báo lỗi khi có sự cố. Kết quả được tự động lưu trữ vào các tệp đã khai báo trước.

Xử lý kết quả đo: Kết quả có thể được đưa ra dưới dạng bảng số liệu hoặc đồ thị, bao gồm các thông tin về: Hàm lượng các nguyên tố cần phân tích, các đường cong, sự phụ thuộc của dòng và thế E vào thời gian t, đồ thị I - t theo các thế không đổi (Potentiostat).

2.1.2 Vật liệu chế tạo điện cực

- Thanh Glassy cacbon đường kính 3 mm (Đức)
- Sợi cacbon (carbon fiber) đường kính nhỏ cỡ 6 μm (Thụy Điển)
- Dây vàng đường kính 2 mm tinh khiết (99,99%) (Andrich, Mỹ)
- Dây vàng đường kính 25 μm (99,99%) (Premio$^{@}$)
- Dây bạc đường kính 1 mm (99,9%) (Việt nam)
- Dây đồng đường kính 8 mm, 220 và 470 μm (99,95%) (Việt Nam)
- Bột Cacbon đường kính 1–2 μm (Cp, Cica-Reagant, Nhật)
- Epoxy, ống PVC, ống Teflon, giấy nhám với các kích thước hạt khác nhau...

2.2 HÓA CHẤT

2.2.1 Hóa chất tinh khiết

+ Hóa chất tinh khiết sử dụng trong nghiên cứu được cung cấp bởi hãng Merk (Đức) bao gồm: H_2SO_4 (95÷97%), HNO_3 (65÷68%), HCl (35÷37%), CH_3COOH (≥99,5%), KOH (85÷87%), $K_3[Fe(CN)_6]$ (≥99,5%),

$K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ (≥99,5%), KCl (≥ 99,5%), NaCl (≥99,5%), $K_2HPO_4.3H_2O$ (≥99%), KH_2PO_4 (≥99,5%), $CH_3COONa.3H_2O$ (≥99%), CH_3COCH_3 (≥99,5%), CH_3COCN (≥99,8%), C_2H_5OH (≥99,7%).

- 2, 4, 6 – trinitrotoluen (TNT) (PA, Mỹ)
- Tributyl(2-methoxyethyl)phospho-nium bromide (Kanto, Nhật Bản)
- Hydrogen bis(pentafluoroethanesulfo-nyl) amide (Tokyo, Nhật Bản)
- Tributyl-(methoxylethyl) phosphonium bis (pentafluoroethansulfonyl) amide $[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$
- 1-Butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate $[C_4mim][BF_4]$ (Tokyo, Nhật Bản)
- Trioctyl methyl ammonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide $[TOMA][C_1C_1N]$ (Tokyo, Nhật Bản)
- Dầu parafin (Pa, Wako, Nhật)

2.2.2 Các dung dịch

2.2.2.1 Dung dịch gốc

+ Các dung dịch gốc dùng để pha dung dịch điện li có nồng độ 0,2 M bao gồm: HCl, CH_3COOH, KOH, KCl, K_2HPO_4, KH_2PO_4, CH_3COONa.

+ Với các mục đích nghiên cứu khác nhau, ba loại dung dịch TNT gốc được chuẩn bị gồm:

- Dung dịch TNT 50 ppm: được pha từ TNT tinh khiết đến nồng độ mong đợi bằng các sử dụng axeton. Sử dụng cho các phép đo trong dung môi chất lỏng ion kị nước, aceton tan tốt trong chất lỏng ion kị nước nên giúp cho qua trình hòa tan TNT trong chất lỏng ion kị nước dễ dàng hơn.
- Dung dịch TNT 1000 ppm: được pha từ TNT tinh khiết đến nồng độ mong đợi trong axeton nitrin. Sử dụng cho các phép đo dung dịch trong NaCl [12, 37, 78]
- Dung dịch TNT 600 ppm: được pha từ TNT tinh khiết đến nồng độ mong đợi trong etanol 97%. Sử dụng cho các phép đo trong môi

trường nước, dung môi etanol dễ tan trong nước giúp cho TNT phân tán nhanh trong dung dịch điện ly

+ Các dung dịch gốc được bảo quản trong lạnh ở 4^0C.

2.2.2.2 Dung dịch điện li

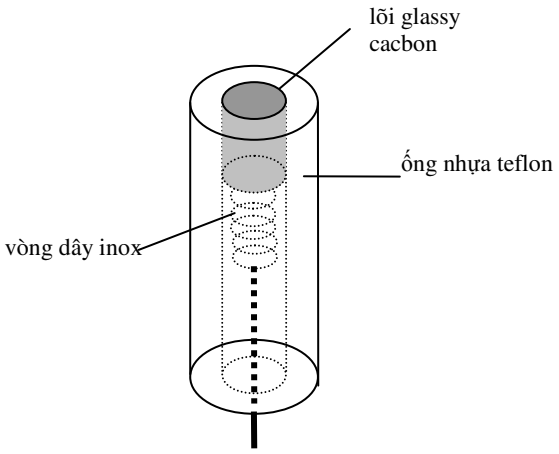
- Các dung dịch điện li được pha từ dung dịch gốc đến nồng độ bằng cách sử dụng nước cất hai lần bao gồm: H_2SO_4 0,5 M; HNO_3 6 M; KCl 0,05 M; KOH + KCl 0,05 M; HCl+KCl 0,05 M; đệm axetat 0,05 M (pH 3, 4, 5, 6); đệm phốt phát 0,05 M (pH 5, 6, 7, 8, 9, 10); NaCl 3%; $K_3Fe(CN)_6/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M.

- Dung dịch đo được chuẩn bị hàng ngày cho mỗi phép đo bằng cách thêm dần dung dịch gốc TNT vào bình đo chứa sẵn dung dịch điện li, mỗi phép đo được thực hiện ba lần để lấy giá trị trung bình.

2.3 CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC

2.3.1 Điện cực thường

2.3.1.1 Điện cực glassy cacbon (GC)



Hình 2.2 Sơ đồ cấu tạo điện cực GC.

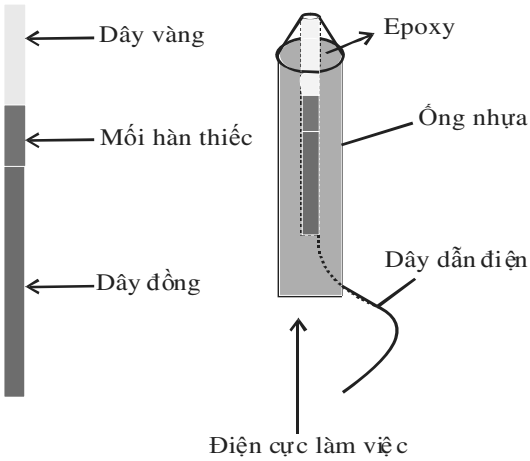
Hình 2.3 Điện cực GC sau khi chế tạo.

Điện cực GC được chế tạo theo sơ đồ trên Hình 2.2 với lõi glass cacbon đường kính 3 mm. Cách chế tạo điện cực GC được trình bày trong [90, 91] và sau khi chế tạo có dạng như Hình 2.3. Điện cực GC sau khi chế tạo được mài trên giấy nhám có độ mịn từ 500 đến 2000, cuối cùng là mài trên giấy siêu

mịn (độ mịn 3000), sau đó được làm sạch trong bể siêu âm và hoạt hóa trong H_2SO_4 0,5 M trước khi sử dụng.

2.3.1.2 Điện cực vàng (Au)

Điện cực vàng được chế tạo từ lõi vàng đường kính 2 mm theo sơ đồ mô tả trên Hình 2.4, sợi vàng được hàn nối với dây đồng ra ngoài, sau đó đưa vào cố định trong ống nhựa teflon với keo đóng rắn, sao cho sợi vàng ở tâm của ống nhựa và đảm bảo kín không cho dung dịch ngấm vào trong thân điện cực.



Hình 2.4 Sơ đồ cấu tạo điện cực Au.

Hình 2.5 Điện cực Au sau khi chế tạo.

Sau khi chế tạo (Hình 2.5) điện cực được mài và đánh bóng cơ học trên giấy nhám có độ mịn tăng dần để bề mặt vàng lộ ra ngoài. Sau đó làm sạch điện cực trong bể siêu âm khoảng từ 3 đến 5 phút. Do vật liệu vàng có tính dẻo nên việc đánh bóng cơ học nhiều đôi khi có ảnh hưởng không tốt đến bề mặt làm việc, dẫn đến việc làm tăng điện trở do quá trình chuyển khối bên trong gặp khó khăn. Vì lý do đó, điện cực vàng nên được làm sạch điện hóa bằng cách quét CV trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M nhiều lần [92, 93].

Lưu ý:

- Đảm bảo tỉ lệ pha trộn epoxy và chất đóng rắn là 1:1 để thu được hỗn hợp đóng rắn bền.

- Tránh sự tạo bọt khí trong quá trình pha trộn hỗn hợp đóng rắn cũng như khi đưa epoxy vào thân điện cực. Vì các bọt khí này có thể làm cho bề

mặt điện cực không nhẵn bóng hoặc bị biến dạng khi mài, đồng thời làm tích tụ các chất bẩn gây khó khăn cho việc làm sạch điện cực.

2.3.2 Điện cực biến tính

Các loại điện cực biến tính bao gồm:

- Điện cực CpC_4mim: là các điện cực được chế tạo từ bột cacbon (Cp), dầu parafin (Pa) và chất lỏng ion 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[C_4mim][BF_4]$) với các tỉ lệ khác nhau (được mô tả trong Bảng 2.1).

- Điện cực CpTOMA: là các điện cực được chế tạo từ bột cacbon, dầu parafin và chất lỏng ion Trioctylmethylammonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ($[TOMA][C_1C_1N]$) với các tỉ lệ khác nhau (được mô tả trong Bảng 2.2).

Hình 2.6 Các nguyên liệu chế tạo điện cực biến tính.

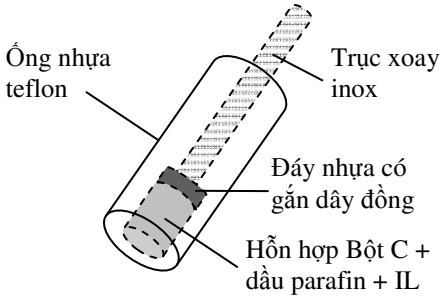
Bảng 2.1 Bảng tỉ lệ khối lượng thành phần các điện cực CpC_4mim.

Điện cực	Tỉ lệ khối lượng (%)		
	Bột C	Dầu Parafin	$[C_4mim][BF_4]$
CpC_4mim1	80	20	0
CpC_4mim2	80	15	5
CpC_4mim3	80	10	10
CpC_4mim4	80	5	15
CpC_4mim5	80	0	20

Các điện cực này được chế tạo theo sơ đồ mô tả trên Hình 2.7. Hỗn hợp với thành phần xác định được trộn trong cối long não trong vòng 20 phút để đảm bảo chúng được phân bố đều. Sau đó hỗn hợp này được nhồi vào ống nhựa teflon có gắn một dây dẫn điện kết nối với trục xoay bằng inox dẫn điện ra ngoài, bề mặt điện cực được mài nhẹ nhàng trên giấy cân. Sau mỗi lần sử dụng điện cực được làm mới bề mặt bằng phương pháp cơ học và rửa sạch bằng nước cất hai lần.

Bảng 2.2 Bảng tỉ lệ khối lượng thành phần các điện cực CpTOMA.

Điện cực	Tỉ lệ khối lượng (%)		
	Bột C	**Dầu Parafin**	**[TOMA][C_1C_1N]**
CpTOMA1	80	20	0
CpTOMA2	80	10	10
CpTOMA3	80	0	20



Hình 2.7 Sơ đồ cấu tạo điện cực biến tính.

Hình 2.8 Điện cực CpC_4mim sau khi chế tạo.

Hình 2.9 Điện cực CpTOMA sau khi chế tạo.

Lưu ý: Trong quá trình chế tạo cần đảm bảo hỗn hợp bột cacbon, dầu parafin và IL được trộn đều, để các thành phần được phân bố đều trên bề mặt điện cực. Trong khi mài điện cực trên giấy cân phải rất cẩn thận sao cho bề mặt điện cực phẳng, vì hỗn hợp làm điện cực rất mềm nên chỉ một tác động rất nhỏ cũng làm tổn thương bề mặt điện cực.

**** Điều chế chất lỏng ion sử dụng làm dung môi:***

Chất lỏng ion cần điều chế là tributyl(2-methoxylethyl)phosphomium bis(pentafluoroethansulfonyl) amide ($[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$)

IL trên được điều chế bằng cách trộn lẫn một lượng tương đương về số mol của các chất phản ứng tributyl(2-methoxyethyl)phospho-nium bromide và hydrogen bis(pentafluoroethanesulfo-nyl) amide trong dung môi metanol. Hỗn hợp được khuấy với tốc độ không đổi ở nhiệt độ phòng trong khoảng 2 – 3 giờ. Sau đó, loại metanol và các chất bay hơi khác bằng cách cất quay ở nhiệt độ bay hơi của metanol và bơm chân không để làm khô hỗn hợp. IL được tinh chế bằng cột tách với than hoạt tính và silicagel. Nước được loại bỏ ra khỏi IL bằng hệ thống hút chân không dưới điều kiện ni tơ lỏng. Các IL được bảo quản kín ở nhiệt độ phòng (25^oC).

Hình 2.10 Mẫu chất lỏng ion sau khi điều chế

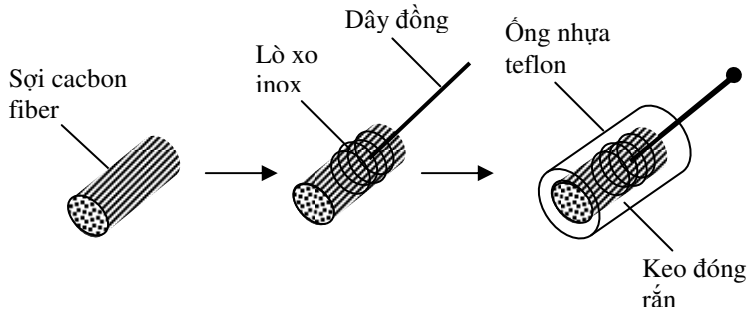
2.3.3 Vi điện cực

Các vi điện cực được chế tạo bao gồm:

Vi điện cực sợi than dạng tổ hợp ngẫu nhiên sau đây được gọi là ViC1, vi điện cực sợi than dạng tổ hợp tuyến tính sau đây gọi là ViC2 và vi điện cực vàng sau đây gọi là ViAu.

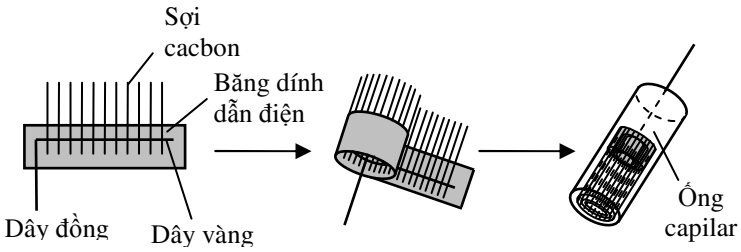
Các sợi than dùng để chế tạo điện cực có kích thước 6μm. Trước khi chế tạo điện cực, chúng được ngâm trong etanol 12 giờ, sau đó đặt trong axit HNO_3 6 M trong vòng 30 giây và rửa sạch bằng nước cất đảm bảo các sợi than sạch không lẫn tạp chất, để khô trong không khí.

Sơ đồ chế tạo điện cực ViC1 được mô tả trong Hình 2.11. Tập hợp khoảng 60 sợi than được xếp song song thành bó, dùng lò xo inox quấn chặt quanh các sợi than, nối lò xo inox với một sợi dây đồng dẫn điện ra ngoài. Các sợi than được bao phủ bằng lớp epoxy cách điện nên hoạt động như những điểm dẫn điện riêng biệt, diện tích làm việc (khi đo dòng) được tính là tổng diện tích của những sợi cacbon đó. Với cách làm thủ công này nên khoảng cách giữa các sợi cacbon không khống chế được, nên được gọi là vi điện cực dạng tổ hợp ngẫu nhiên.

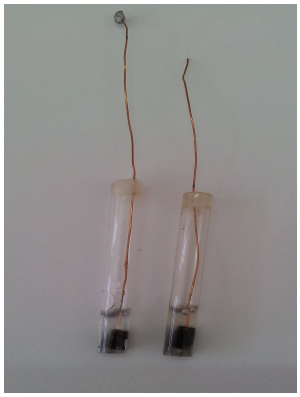


Hình 2.11 Sơ đồ chế tạo của vi điện cực ViC1.

Hình 2.12 Điện cực ViC1 sau khi chế tạo.



Hình 2.13 Các bước chế tạo điện cực ViC2.

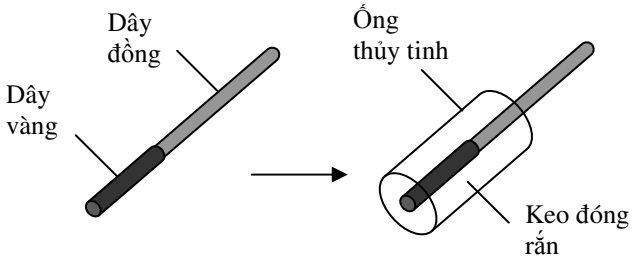


Hình 2.14 Điện cực ViC2 sau khi chế tạo.

Sơ đồ chế tạo điện cực ViC2 được trình bày trên Hình 2.13. Tập hợp khoảng 60 sợi than có kích thước 6µm được dính trên băng dẫn điện, song song và cách nhau khoảng 160 µm, gắn một sợi dây vàng kích thước 25 µm qua các sợi than để nối chúng lại với nhau. Epoxy đóng rắn nhanh được phết

lên bề mặt các sợi than, sau đó băng dẫn điện được cuốn tròn lại. Kết quả thu được một ống tròn, chứa các sợi than nằm song song ở bên trong.

Vi điện cực vàng được chế tạo từ sợi vàng có kích thước 25 µm theo sơ đồ mô tả trên Hình 2.15, sợi vàng dài khoảng 1 cm được hàn nối với dây đồng dẫn điện ra ngoài.



Hình 2.15 Sơ đồ cấu tạo vi điện cực vàng (ViAu).

Hình 2.16 Điện cực ViAu sau khi chế tạo.

Trước khi đưa vào đo điện cực được đánh bóng trên giấy nhám có độ mịn từ 500 đến 2000 và cuối cùng đánh nhẹ tay trên giấy nhám 3000, sau đó rửa sạch trong bể siêu âm và hoạt hóa bằng dung dịch H_2SO_4 0,5 M trước khi sử dụng.

Lưu ý: Đối các vi điện cực than, phải đảm bảo cho các sợi than đều được phủ kín xung quanh và tránh cho chất điện ly không bị thấm vào trong thân điện cực dẫn đến diện tích làm việc của bề mặt điện cực không chính xác.

2.4 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

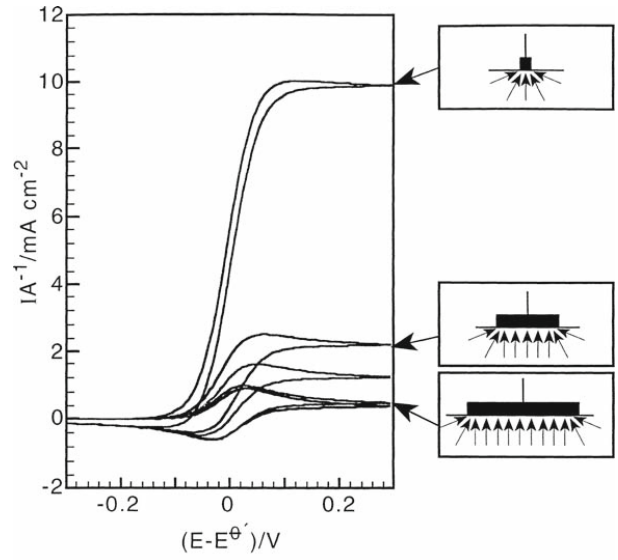
2.4.1 Nghiên cứu đặc tính Von-Ampe của điện cực bằng phương pháp Von-Ampe tuần hoàn (CV)

Các yếu tố khảo sát được đánh giá qua ảnh hưởng của chúng đến tín hiệu cường độ dòng hòa tan I_P, thế đỉnh píc E_P. Các bố trí thí nghiệm theo phương pháp Von-Ampe tuần hoàn đều theo trình tự dưới đây:

- Hoạt hóa bề mặt điện cực (chỉ áp dụng với các điện cực thường và vi điện cực): Tiến hành bằng cách quét thế tuần hoàn trong dung dịch axít H_2SO_4 0,5M trong khoảng thế - 1 V đến +1 với điện cực than và khoảng thế 0V đến 1,8V đối với điện cực vàng. ở tốc độ quét thế 100 mV/s. Thường phải tiến hành hoạt hóa tối thiểu 10 lần trước khi bắt đầu thí nghiệm.

- Khảo sát đặc tính đặc tính Von – Ampe của các điện cực làm việc: Tiến hành bằng cách quét phổ CV của các điện cực trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M. Hệ thuận nghịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ được chọn để khảo sát, do hệ này dạng oxy hóa (Fe^{3+}) và dạng khử (Fe^{2+}) đều hòa tan tốt và ổn định trong dung dịch, xảy ra với tốc độ nhanh nên có tính thuận nghịch cao.

Hình 2.17 mô tả quá trình chuyển đổi tương ứng từ khuếch tán phẳng sang khuếch tán hình cầu (khuếch tán xuyên tâm) và dạng đường CV tương ứng.



Hình 2.17. Ảnh hưởng của hình dạng điện cực đến tín hiệu CV của chúng và hình vẽ mô tả quá trình chuyển đổi tương ứng từ khuếch tán phẳng sang khuếch tán hình cầu (khuếch tán xuyên tâm) [7]

Với điện cực kích thước lớn đường CV có dạng của đường Von-Ampe vòng đặc trưng dạng píc do sự khuếch tán phẳng. Còn với vi điện cực, đường

CV thu được có dạng hình chữ S do sự khuếch tán xuyên tâm (Hình 2.17) [94]. Điều này cũng được Scholz (2010) khẳng định trong [7]

Mặt khác, cường độ dòng phụ thuộc vào kích thước của điện cực. Với các điện cực kích thước lớn thì cường độ dòng thu được tỉ lệ thuận với căn bậc hai của tốc độ quét thế [7, 88, 92, 94] theo phương trình Randles-Sevcik:

$$I_p = (2{,}69.10^5)n^{\frac{3}{2}}ACD^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}} \qquad (2.1)$$

Trong đó, v là tốc độ quét thế, A là diện tích của điện cực, n là số điện tử trao đổi, C là nồng độ chất điện ly, D là hệ số khuếch tán.

Còn đối với các vi điện cực, ở trạng thái ổn định đường Von-Ampe không phụ thuộc vào tốc độ quét thế. Dòng thu được của vi điện cực mảng bằng tổng dòng thu được trên các vi điện cực đơn.

$$i_{ss,array} = i_{ss,don}m = 4mnFDCr_0 \qquad (2.2)$$

Trong đó, $i_{ss,don}$ là dòng ổn định của vi điện cực đơn, $i_{ss,array}$ là dòng ổn định của vi điện cực mảng, n là số electron trao đổi, D là hệ số khuếch tán của chất điện hoạt, F là hằng số Faraday, r_0 là bán kính điện cực và C là nồng độ chất điện hoạt [95, 96].

2.4.2 Nghiên cứu tính chất điện hóa của TNT bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ xung vi phân (AdSV-DPV)

- *Giai đoạn làm giàu:* Chất phân tích trong dung dịch được làm giàu bằng cách hấp phụ lên bề mặt điện cực làm việc ở một thế và thời gian xác định.
- *Giai đoạn hòa tan:* Hoà tan chất phân tích khỏi bề mặt điện cực làm việc bằng cách quét thế theo một chiều xác định (anot hoặc catot), đồng thời ghi đường Von-Ampe hoà tan bằng một kỹ thuật xung vi phân (DPV).

Để tìm được điều kiện tối ưu cho việc nghiên cứu tính chất điện hóa của thuốc nổ TNT, nghiên cứu được tiến hành khảo sát các yếu tố sau:

- Khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trên các điện cực.

- Khảo sát ảnh hưởng của dung dịch nền

- Khảo sát ảnh hưởng của sự khuếch tán TNT trong dung dịch điện ly.

- Khảo sát ảnh hưởng của sự hấp phụ TNT trên bề mặt điện cực.

- Khảo sát độ lặp lại của các điện cực.

- Khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trong dung dịch ở điều kiện đã tối ưu hóa.

Sau đó thử nghiệm phát hiện TNT trong mẫu thực và trong môi trường chất lỏng ion.

2.4.3 Phương pháp xử lý số liệu

Số liệu thu được là giá trị trung bình các lần lặp lại. Các phổ đồ, giá trị mật độ trung bình, độ sai chuẩn, độ lệch chuẩn, phương sai, độ lệch chuẩn tương đối, phương trình hồi quy, hệ số tương quan và giới hạn phát hiện được xử lý và tính toán bằng phần mềm Microsoft Excel, Origin 6.0, phần mềm thống kê Minitab và phần mềm có sẵn trong máy điện hóa đa năng.

Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 ĐIỆN CỰC THƯỜNG

3.1.1 Khảo sát đặc tính điện hóa của các điện cực thường

3.1.1.1 Ảnh hưởng của việc hoạt hóa bề mặt điện cực đến khả năng làm việc của điện cực thường

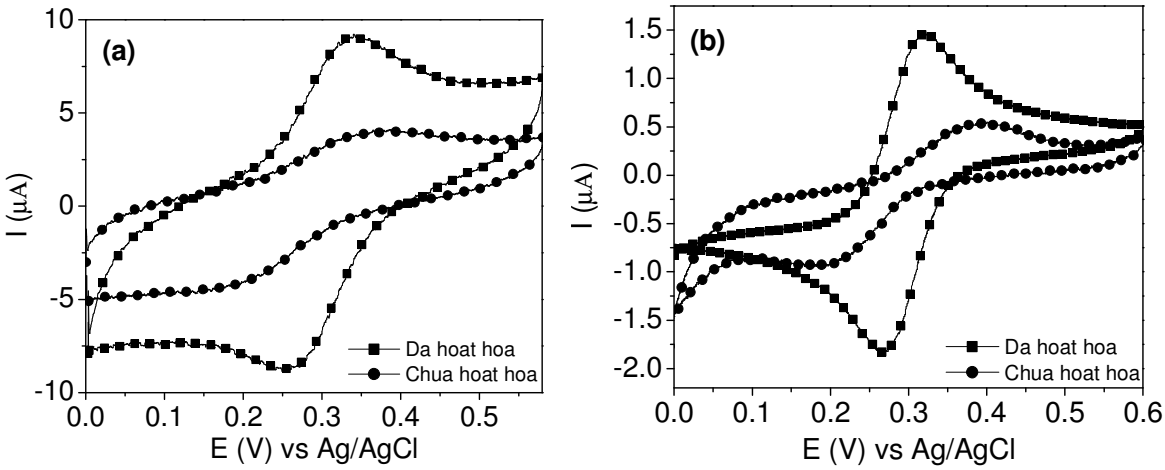
Điện cực đĩa là hình thức đơn giản nhất của các loại điện cực kim loại rắn hay điện cực cacbon, rất thuận tiện cho việc làm sạch và đánh bóng [7]. Trạng thái bề mặt của điện cực đóng vai trò rất quan trọng và có ảnh hưởng lớn đến các phản ứng điện cực. Vì vậy, việc sử dụng các điện cực đĩa đòi hỏi việc tiền xử lý và đánh bóng điện cực phải hết sức cẩn thận trước khi tái sử dụng. Một loạt các quy trình xử tiền lý điện cực đã được đề xuất nhằm làm tăng tốc độ chuyển điện tử [16, 97].

Giai đoạn xử lý sơ bộ bề mặt điện cực thường được thực hiện nhằm tạo ra bề mặt điện cực hoạt động cho việc tái sử dụng và nâng cao hiệu suất phân tích. Quá trình này được thực hiện bằng cách đánh bóng liên tục bề mặt điện cực trên các loại giấy nhám có độ mịn từ thấp đến cao, sau đó làm sạch bằng máy siêu âm. Bước hoạt hóa tiếp theo có thể làm bằng các phương pháp điện hóa, phương pháp hóa học, phương pháp nhiệt, hoặc phương pháp laser nhằm nâng cao hiệu quả hoạt động, cải thiện khả năng chuyển điện tích, loại bỏ các chất gây ô nhiễm bề mặt, giúp cho chất phản ứng tiếp xúc với các cạnh cacbon sạch và tăng mật độ của các nhóm oxy bề mặt (hoạt động như chất trung gian trên bề mặt ranh giới).

Các điện cực thường được hoạt hóa bằng cách quét thế tuần hoàn (CV) ở tốc độ 100 mV/s trong môi trường axit H_2SO_4 0,5 M cho đến khi các đường CV gần như trùng lên nhau, với khoảng quét từ -1 V đến 1 V cho điện cực GC và từ 0 V đến 1,8 V cho điện cực Au [4, 92].

Việc khảo sát ảnh hưởng của hoạt hóa đến khả năng làm việc của điện cực thường được tiến hành bằng cách quét CV từ 0 đến 0,6 V trong dung dịch

$K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M với các điện cực trước và sau khi hoạt hóa, cho kết quả trình bày trên Hình 3.1.



Hình 3.1 So sánh tín hiệu CV của các điện cực thường trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$/$K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M ở tốc độ quét 25 mV/s khi có và không hoạt hóa.

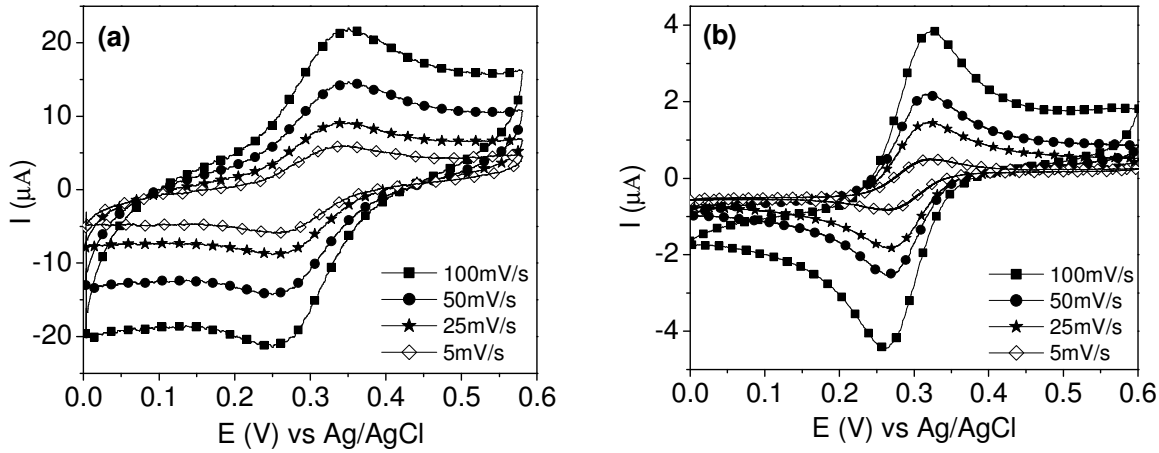
(a) Điện cực GC (b) Điện cực Au

Phản ứng điện hóa Fe^{3+} - e = Fe^{2+} trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ xảy ra với tốc độ rất nhanh, dạng oxy hóa (Fe^{3+}) và dạng khử (Fe^{2+}) đều hòa tan và ổn định trong dung dịch, hệ phản ứng có tính thuận nghịch cao, do đó hệ này được sử dụng để nghiên cứu đặc tính điện hóa của các điện cực. Tín hiệu Von-Ampe tuần hoàn của các điện cực thường trình bày trên Hình 3.1 cho thấy rằng, ở cùng tốc độ quét thế 25 mV/s với điện cực sau khi hoạt hóa dòng đo tăng lên nhiều so với điện cực trước khi hoạt hóa, hình dạng píc oxi hóa và khử rõ ràng hơn. Điều này chứng tỏ rằng việc hoạt hóa bề mặt điện cực đóng vai trò rất quan trọng. Theo tài liệu [93], phương pháp quét thế tuần hoàn trong khoảng thế giới hạn với một số vòng nhất định sẽ ngăn chặn được sự tạo bề mặt gồ ghề và tạo ra bề mặt sạch cho điện cực làm việc, do đó cường độ dòng thu được sẽ lớn hơn.

3.1.1.2 Nghiên cứu đặc tính Von-Ampe tuần hoàn trên các điện cực thường

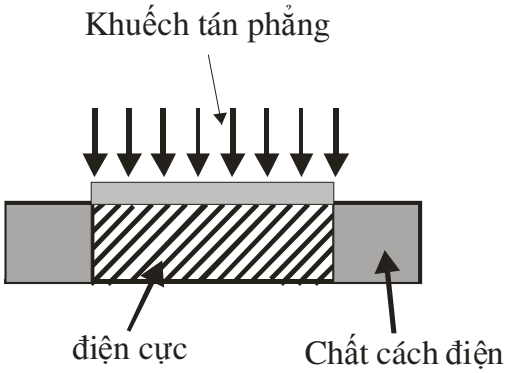
Nghiên cứu được thực hiện trên các điện cực thường, bằng cách quét phổ CV với các tốc độ quét khác nhau: 5 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s và 100

mV/s trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM / KCl 0,5 M. Kết quả thu được trên Hình 3.2.



Hình 3.2 Phổ đồ CV của các điện cực thường trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM / KCl 0,5 M ở các tốc độ quét khác nhau.

(a) Điện cực GC (b) Điện cực Au.



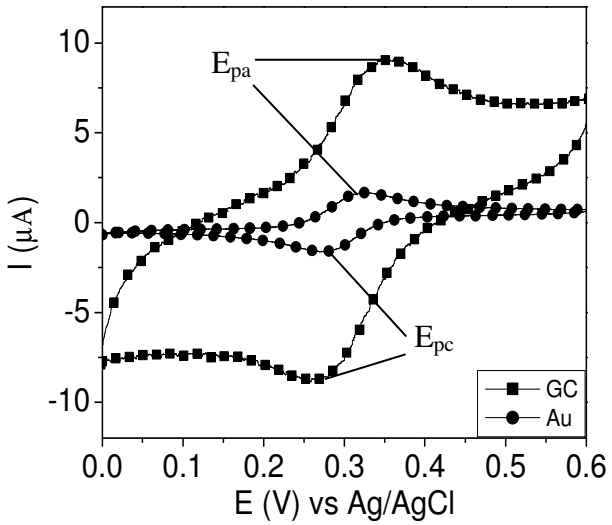
Hình 3.3 Mô tả sự khuếch tán phẳng ở điện cực kích thước lớn [92].

Từ kết quả trên Hình 3.2 cho thấy, ở tốc độ quét nhỏ 5 mV/s trên phổ đồ CV của cả hai điện cực GC và Au đều xuất hiện píc theo cả hai chiều ôxi hóa và khử, đó chính là píc khử của Fe^{3+} và píc ôxi hóa của Fe^{2+}, dòng píc thu được tăng dần khi tốc độ quét thế tăng. Điều đó thể hiện rằng, ở các điện cực GC và Au đã chế tạo, sự chuyển khối xảy ra chủ yếu là vuông góc với bề mặt điện cực được gọi là khuếch tán phẳng như mô tả trên Hình Hình 3.3, nên đường Von-Ampe tuần hoàn thu được có dạng píc.

Mặt khác, giá trị dòng đáp ứng tăng tỷ lệ thuận với căn bậc hai của tốc độ quét theo lý thuyết của Randles-Sevcik [16]. Điều này cũng đã được các

tác giả khẳng định trong các tài liệu tham khảo và phù hợp với biểu thức (2.1):

Biểu thức (2.1) cũng cho thấy cường độ dòng I_P phụ thuộc vào diện tích bề mặt điện cực chứ không phụ thuộc vào hình dạng của điện cực [98].



Hình 3.4 Phổ đồ CV của các điện cực thường trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M ở tốc độ quét 25 mV.

Phản ứng điện hóa xảy ra trên điện cực khi quét CV trong dung dịch $K3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM và KCl 0,5 M là phản ứng thuận nghịch:

$$K_3[Fe(CN)_6] + 1e \leftrightarrows K_4[Fe(CN)_6] \qquad (3.1)$$

Hiệu của thế anôt E_{pa} và catôt E_{pc} đối với quá trình thuận nghịch được mô tả bằng biểu thức (3.1):

$$\triangle E_P = E_{pa} - E_{pc} = 0{,}059/n \qquad (3.1)$$

Từ Hình 3.3 ta có:

Với điện cực GC: $\triangle E_{P,GC} = E_{pa} - E_{pc} = 0{,}348 - 0{,}275 = 0{,}073V$

Với điện cực Au: $\triangle E_{P,Au} = E_{pa} - E_{pc} = 0{,}310 - 0{,}291 = 0{,}062V$

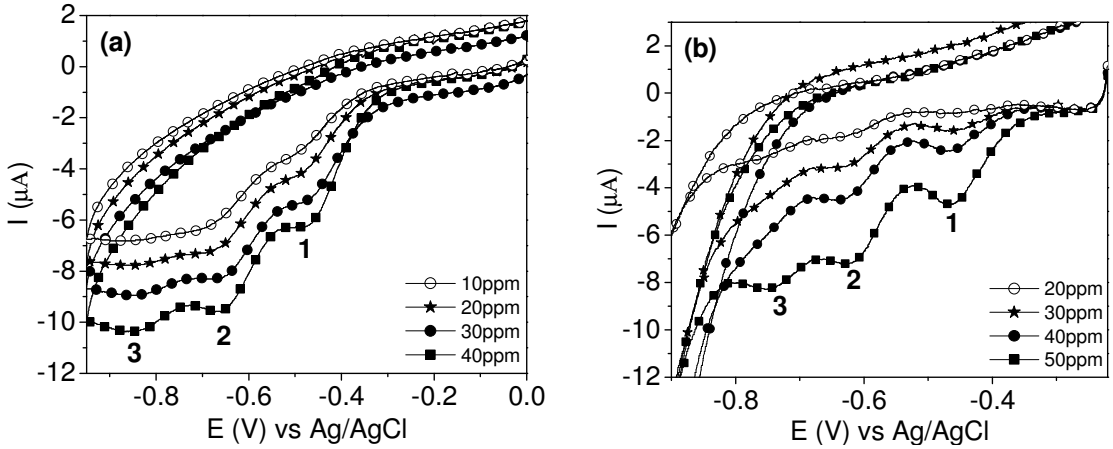
Suy ra giá trị $n \approx 1$ phù hợp với lý thuyết của hệ thuận nghịch [16, 92, 99].

3.1.2 Khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các điện cực thường

3.1.2.1 Khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trên các điện cực thường

Phương pháp quét thế tuần hoàn cũng được sử dụng để khảo sát tín hiệu Von-Ampe. Đây là một phương pháp hiệu quả được dùng để nghiên cứu tính chất điện hóa của các hợp chất điện hoạt.

Nghiên cứu được tiến hành bằng cách quét phổ CV của các điện cực thường trong dung dịch đệm phốt phát, dung dịch làm việc được pha từ dung dịch gốc đến các nồng độ mong đợi.



Hình 3.5 Tín hiệu CV của TNT trên điện cực các điện cực thường.

(a) điện cực GC (b) điện cực Au

Hình 3.5 cho thấy rõ ràng khi quét thế theo chiều khử từ 0 đến -1 V trên phổ đồ CV xuất hiện ba píc với các cường độ dòng khác nhau. Với điện cực GC ba píc xuất hiện ở các khoảng thế -0,472 V; -0,665 V và -0,852 V (so với Ag/AgCl), trong khi đó với điện cực Au ba píc xuất hiện ở khoảng thế -0,469 V; -0,625 V và -0,752 V (so với Ag/AgCl), điều này phù hợp với công bố của các nhóm tác giả trong [14, 32, 35], các nhóm nitro là nhóm nhận electron rất tốt, các tính chất oxi hóa khử của TNT bị ảnh hưởng mạnh mẽ bởi bản chất và vị trí của các nhóm chức khác. J. de Sanoit cũng khẳng định trong [14] rằng, trong ba píc đó thì píc thứ nhất tại thế -0,47V là đặc trưng cho TNT, chỉ có TNT mới có và tỉ lệ tốt nhất với nồng độ TNT trong dung dịch nên có thể sử dụng nó để định lượng TNT có trong dung dịch [12, 14, 16].

D. James và cộng sự [15] cũng khẳng định rằng, trong các hợp chất nitro của toluen, số nhóm nitro tương ứng với số píc xuất hiện trên phổ đồ, và

mỗi nhóm này đều bị khử hoàn toàn 6e trước khi bắt đầu khử nhóm nitro khác, theo phản ứng dưới đây [14, 15, 100]

$$\Phi\text{-}NO_2 + 2e + 2H^+ \leftrightarrows \Phi\text{-}NO + 2H_2O$$

$$\Phi\text{-}NO + 2e + 2H^+ \leftrightarrows \Phi\text{-}NHOH$$

$$\Phi\text{-}NHOH + 2e + 2H^+ \leftrightarrows \Phi\text{-}NH_2 + H_2O$$

Như vậy, cả hai điện cực điều cho tín hiệu píc với TNT ở các khoảng thế và cường độ dòng píc khác nhau phụ thuộc vào bản chất của vật liệu làm điện cực và diện tích bề mặt điện cực.

3.1.2.2 Khảo sát ảnh hưởng của dung dịch nền đến tín hiệu điện hóa của TNT trên điện cực thường.

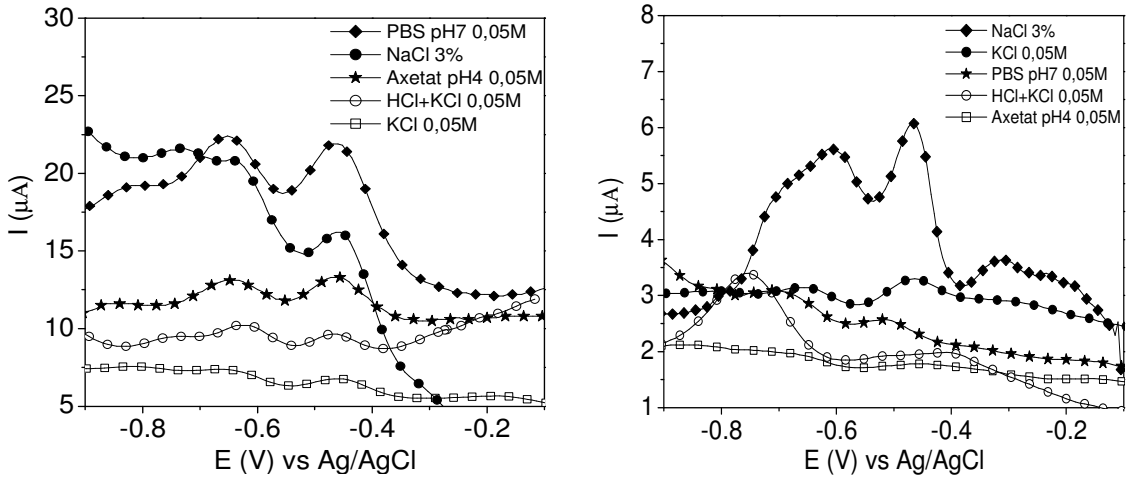
Phản ứng khử nhóm NO_2 của TNT có sự tham gia của ion H^+, do đó độ pH của môi trường ảnh hưởng rất lớn đến phản ứng điện cực [14], trong đó các dung dịch đệm thường được sử dụng nhiều hơn vì có môi trường pH ổn định hơn trong các phép đo Von-Ampe. Nồng độ TNT sau khi đưa vào dung dịch chất điện li phải có nồng độ đủ nhỏ (so với độ tan của TNT) để đảm bảo lượng TNT phân bố đều trong dung dịch.

Các dung dịch điện ly được lựa chọn cho nghiên cứu bao gồm:

- Dung dịch KCl 0,05 M.
- Dung dịch KOH + KCl 0,05 M.
- Dung dịch HCl+KCl 0,05 M.
- Dung dịch đệm axetat CH_3COOH + CH_3COONa 0,05 M.
- Dung dịch đệm phốt phát (PBS) K_2HPO_4 + KH_2PO_4 0,05 M ở các pH khác nhau.
- Dung dịch NaCl 3 %.

Các điện cực đo trong các dung dịch điện ly trên đều được khảo sát ở cùng một điều kiện: nồng độ TNT là 30 ppm, nhiệt độ phòng, áp suất không khí.

Hình 3.6 trình bày kết quả khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trong các môi trường điện ly khác nhau.



Hình 3.6 Phổ đồ DPV của dung dịch TNT 30 ppm trong các dung dịch nền khác nhau.

(a) Điện cực GC (b) Điện cực Au

Phổ đồ DPV trên Hình 3.6 cho thấy, đối với điện cực GC các píc của TNT xuất hiện ở hầu hết các dung dịch nền, trong khi đó với điện cực Au các píc chỉ xuất hiện trong các dung dịch KCl 0,05 M và NaCl 3%. Trong 3 píc trên phổ đồ DPV của TNT thì píc tại thế -0,47V có cường độ dòng lớn nhất và tỉ lệ tốt nhất với nồng độ TNT trong dung dịch [14], vì vậy trong nghiên cứu tiếp theo, píc thứ nhất được chọn để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất điện hóa của TNT.

Mật độ dòng píc khử của TNT được tính toán từ phổ đồ DPV sau khi đã trừ nền được trình bày trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1 Mật độ dòng píc khử của TNT 30 ppm trên các điện cực thường trong các dung dịch nền khác nhau.

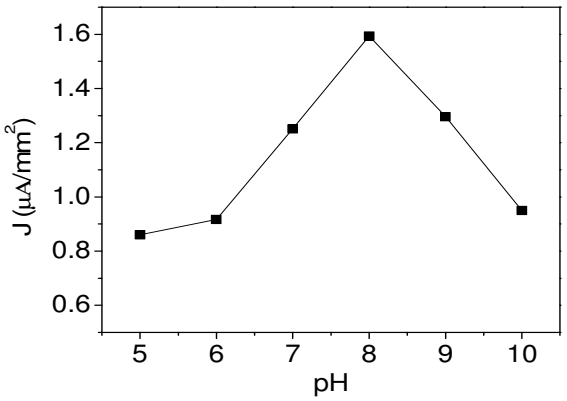
Dung dịch nền	**Mật độ dòng J (µA/mm^2)**	
	Điện cực GC	**Điện cực Au**
Đệm axetat	0,389	-
KCl 0,05 M	0,108	0,098
KCl + HCl 0,05 M	0,244	-
PBS 0,05 M pH 7	**1,251**	0,069
NaCl 3 %	1,110	**0,402**

Từ Bảng 3.1 cho thấy để định lượng một cách chính xác lượng TNT trong dung dịch thì bản chất của dung dịch nền có ảnh hưởng rất lớn đến cường độ dòng píc khử. Để thu được cường độ dòng píc lớn nhất cho phép đo thì dung dịch PBS 0,05 M pH 7 và NaCl 3% được lựa chọn làm dung dịch nền cho điện cực GC và điện cực Au tương ứng.

Trong các yếu tố ảnh hưởng đến tín hiệu Von–Ampe của TNT thì môi trường của dung dịch điện li cũng là yếu tố quan trọng khi nghiên cứu ảnh hưởng của dung dịch nền. Giá trị pH ảnh hưởng đến khả năng tham gia phản ứng điện hóa của chất phân tích cũng như các thành phần khác trong dung dịch.

Bảng 3.2 Mật độ dòng ở các giá trị pH khác nhau của dung dịch PBS trên điện cực GC.

pH	Mật độ dòng J ($\mu A/mm^2$)
5	0,860
6	0,917
7	1,251
8	**1,594**
9	1,297
10	0,950



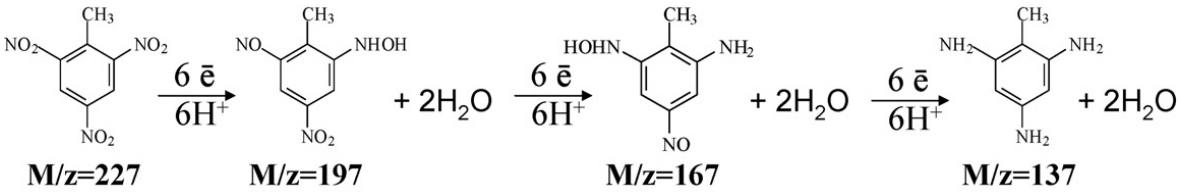
Hình 3.7 Sự phụ thuộc của mật độ dòng vào các giá trị pH khác nhau của điện cực GC trong dung dịch PBS.

Ảnh hưởng của pH của dung dịch nền cũng được khảo sát đối với PBS bằng cách quét phổ DPV của dung dịch TNT nồng độ 30 ppm trong PBS với các giá trị pH khác nhau: pH = 5, 6, 7, 8, 9, 10. Kết quả được trình bày trên Bảng 3.2.

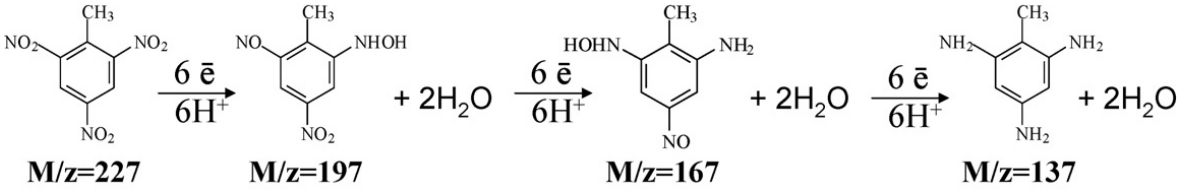
Các kết quả trên Bảng 3.2 và Hình 3.7 đã cho thấy môi trường pH của dung dịch nền ảnh hưởng rất nhiều đến khả năng phản ứng khử 3 nhóm NO_2 của TNT trên điện cực GC, khả năng phản ứng tăng dần từ pH=5 cho đến pH=8 sau đó lại giảm dần, trong các giá trị pH đã khảo sát thì ở pH=8 là cho kết quả tốt nhất.

Các quá trình xảy ra trên điện cực cũng như ảnh hưởng của pH đến phản ứng của điện cực được I. Grigoriants và đồng nghiệp (2008) đề xuất trong [101], tác giả đã phân tích bằng phổ khối và chứng minh được sự có mặt của các hợp chất trung gian trong dung dịch khử, từ đó tác giả đã đề xuất hai cách khử TNT trên điện cực như sau:

Cách 1:



Cách 2:



Mặt khác, trong [102] nhóm tác giả Aoife M. O'Mahony and Joseph Wang (2013) cũng khẳng định rằng có sự tham gia của ion H^+ trong phản ứng khử của TNT trên điện cực và độ pH của môi trường có ảnh hưởng đáng kể đến quá trình khử của TNT, thế đỉnh píc được ghi nhận là ổn định nhất trong khoảng pH từ 8 đến 10 và sự ổn định đó giảm đáng kể khi pH < 8

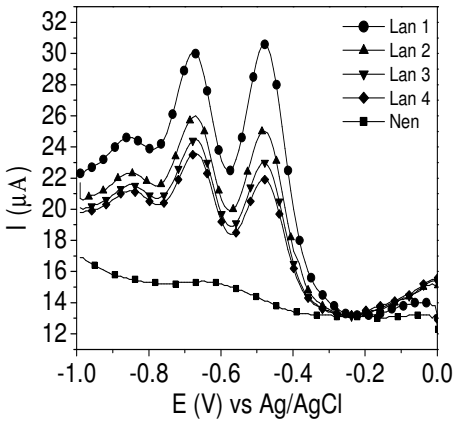
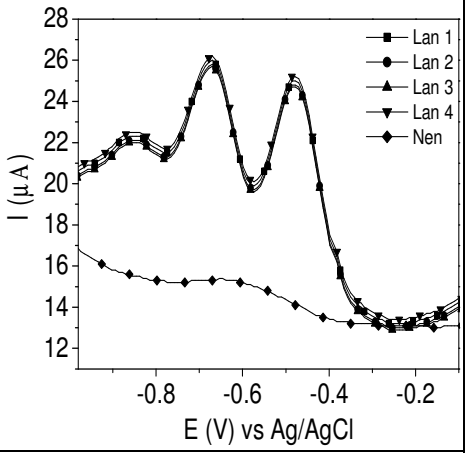
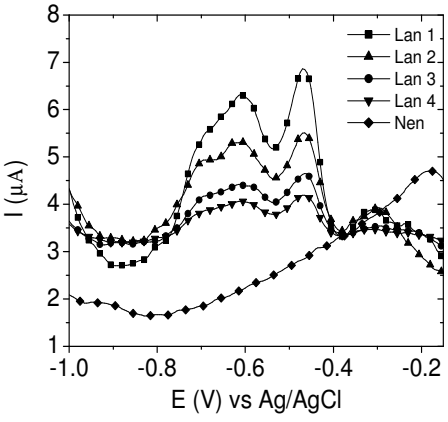
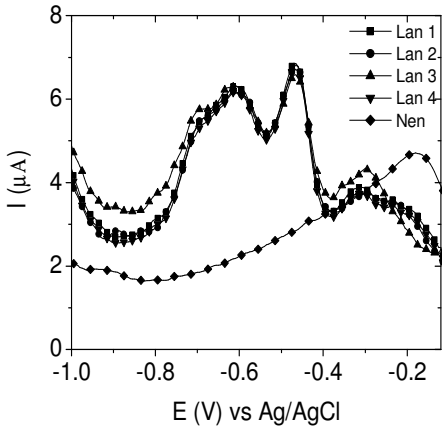
Như vậy, từ các kết quả nghiên cứu ở trên dung dịch đệm phốt phát pH=8 và NaCl 3% được lựa chọn làm dung dịch điện ly cho điện cực GC và điện cực Au tương ứng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.2.3 Khảo sát ảnh hưởng của sự khuếch tán TNT trong dung dịch trên điện cực thường

Một điện cực tĩnh nhúng trong dung dịch điện phân không khuấy được áp bởi thế không đổi hoặc thế thay đổi tuyến tính theo thời gian, với điều kiện là chất điện ly xảy ra quá trình ôxy hóa hay quá trình khử trong dung dịch điện phân, thì sự chuyển điện tích sẽ xảy ra trên bề mặt dị thể rắn/lỏng (ví dụ trong trường hợp của quá trình khử, các electron sẽ được chuyển từ điện cực

đến chất điện ly [103]), đồng thời nồng độ ở bề mặt điện cực bắt đầu thay đổi, tại đó có sự chuyển khối khuếch tán từ trong lòng dung dịch đến và đi từ điện cực vào dung dịch.

Để khảo sát ảnh hưởng của sự khuếch tán đến tín hiệu Von-Ampe của các điện cực thường, nghiên cứu được thực hiện bằng cách quét phổ DPV của dung dịch TNT 30 ppm trong PBS pH8 và NaCl 3% trên điện cực GC và Au tương ứng. Phổ DPV được quét liên tục bốn lần, mỗi lần cách nhau 10s trong điều kiện có khuấy và không khuấy, khoảng cách giữa các điện cực luôn được giữ cố định. Kết quả được trình bày trên Hình 3.8.

Điện cực	Không khuấy	Có khuấy
Điện cực GC		
Điện cực Au		

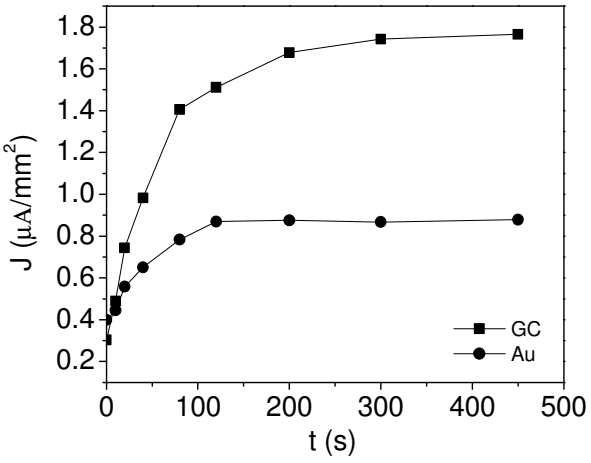
Hình 3.8 Phổ đồ DPV của các điên cực thường trong điều kiện có khuấy và không khuấy.

Từ phổ đồ thu được trên Hình 3.8 cho thấy rõ ràng sự khuếch tán có ảnh hưởng rất lớn đến tín hiệu Von-Ampe của TNT, kết quả xảy ra tương tự cho cả hai điện cực. Trong trường hợp không khuấy tín hiệu Von-Ampe giảm

dần sau mỗi lần quét, điều này có thể giải thích do các điện cực thường có diện tích bề mặt lớn, sự khuếch tán các chất trong dung dịch theo phương vuông góc với bề mặt điện cực (khuếch tán phẳng) [92], sau mỗi lần quét lượng TNT mất đi đáng kể, cần một khoảng thời gian nhất định để xảy ra sự khuếch tán TNT từ trong dung dịch lên bề mặt điện cực, vì vậy nếu quét liên tục thì lượng TNT này chưa đủ phục hồi làm cho tín hiệu Von-Ampe giảm dần, còn trong trường hợp có khuấy tốc độ khuếch tán TNT từ khối dung dịch đến về mặt điện cực làm việc tăng, đảm bảo phục hồi lượng TNT đã mất trên bề mặt điện cực, nên tín hiệu Von-Ampe gần như không thay đổi. Do đó, trong các nghiên cứu tiếp theo dung dịch cần được khuấy đều trong quá trình đo.

3.1.2.4 Khảo sát ảnh hưởng của sự hấp phụ TNT trên bề mặt điện cực thường

Để khảo sát ảnh hưởng của sự hấp phụ TNT trên bề mặt các điện cực thường, phép đo được thực hiện bằng cách ngâm điện cực trong dung dịch TNT 30 ppm, với thời gian lần lượt là 0 s, 10 s, 20 s, 40 s, 80 s, 120 s, 200 s, 300 s và 450 s ở thế 0 V so với điện cực Ag/AgCl trong điều kiện khuấy liên tục [37, 38, 104]. Sau đó quét phổ DPV của điện cực đã được hấp phụ TNT. Kết quả được trình bày trên Hình 3.9



Hình 3.9 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng píc vào thời gian hấp phụ của các điện cực thường.

Kết quả trên Hình 3.9 cho thấy, có sự tương đồng giữa điện cực GC và điện cực Au, lượng TNT hấp phụ tăng dần từ 0 s đến 200 s sau đó tăng chậm và bão hòa ở 450 s, kết quả này cũng phù hợp với công bố của các tác giả trong [37, 38, 104].

Đường hấp phụ của hai điện cực GC và Au đều tuân theo đường đẳng nhiệt Langmuir [103] với lượng chất i hấp phụ trên một đơn vị diện tích bề mặt điện cực được tính bằng công thức:

$$\frac{\Gamma_i(t)}{\Gamma_i} = 1 - \exp\left(\frac{D_i t}{b_i^2}\right) erfc\left[\frac{(D_i t)^{1/2}}{b_i}\right] \qquad (3.2)$$

Với $\Gamma_i = \Gamma_s \beta_i C_i = b_i C_i$ và $b_i = \beta_i \Gamma_s$

Trong đó, D_i là hệ số khuếch tán của chất i, t là thời gian.

Đường đẳng nhiệt tuyến tính trong dung dịch khuấy:

$$\frac{\Gamma_i(t)}{\Gamma_i} = 1 - \exp\left(\frac{-m_i t}{b_i}\right) \qquad (3.3)$$

Với $m_i = D_i/\delta_i$ là hệ số chuyển khối.

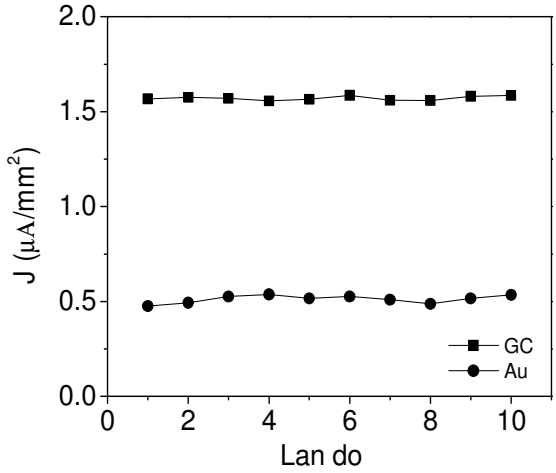
Như vậy, để lượng TNT hấp phụ gần hết trên bề mặt điện cực và có lợi về mặt thời gian, thì 200s là thời gian hấp phụ TNT được lựa chọn cho điện cực thường.

3.1.2.5 Khảo sát độ lặp lại của các điện cực thường

Với những điều kiện tối ưu đã chọn, độ lặp lại của các điện cực thường cũng được khảo sát. Mỗi điện cực làm việc được đo lặp lại 10 lần trong một dung dịch điện li với một nồng độ TNT xác định (30ppm). Số liệu được tính toán trên phần mềm Minitab 16 để đưa ra những đánh giá. Kết quả khảo sát được trình bày trên Hình 3.10 và Bảng 3.3.

Từ các số liệu thu được ở đồ thị trên Hình 3.10 tính được các giá trị thống kê trên Bảng 3.3. Kết quả cho thấy, mật độ dòng thu được trên điện cực GC cao hơn và có độ lặp lại tốt hơn so với điện cực Au, các điện cực thường đều có độ lệch chuẩn tương đối (RSD) < 5% nên nó chấp nhận được trong phép phân tích. Mặt khác, RSD của điện cực vàng (4,01%) lớn hơn rất nhiều

so với RSD của điện cực GC, điều đó cho thấy điện cực Au có độ nhạy kém ổn định hơn so với điện cực GC, hoặc các chất trong dung dịch phản ứng đã làm thụ động hóa một phần bề mặt điện cực Au.



Hình 3.10 Độ lặp lại của các điện cực thường trong dung dịch TNT 30ppm.

Bảng 3.3 Giá trị thống kê độ lặp lại của các điện cực thường.

Đại lượng	**Giá trị thống kê**	
	Điện cực GC	**Điện cực Au**
Giá trị trung bình của J (µA/mm^2) (M)	1,571	0,512
Độ sai chuẩn (SE)	$3{,}43.10^{-3}$	$6{,}50.10^{-3}$
Độ lệch chuẩn (SD)	1,08%	2,055%
Phương sai (Variance)	$1{,}2.10^{-4}$	$4{,}2.10^{-4}$
Độ lệch chuẩn tương đối (RSD)	0,69%	4,01%

3.1.2.6 Khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trong dung dịch ở điều kiện tối ưu

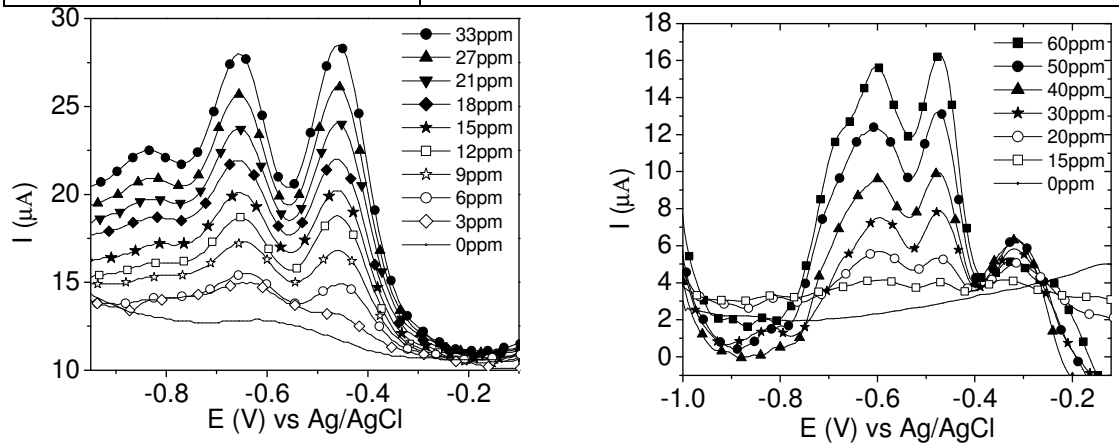
Từ các nghiên cứu đã thực hiện, có thể rút ra các điều kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các điện cực thường trong Bảng 3.4.

Từ các điều kiện tối ưu trên, đường chuẩn đã được xây dựng dựa trên phương pháp thêm chuẩn, bằng cách hút 10ml dung dịch nền cho vào bình phản ứng, đặt các chế độ đo tối ưu và quét tín hiệu DPV của dung dịch nền. Sau đó thêm dần dung dịch gốc TNT đến nồng độ mong đợi và quét tín hiệu

DPV ở từng nồng độ đó. Mỗi phép đo được thực hiện ba lần và lấy giá trung bình. Kết quả thu được trên Hình 3.11.

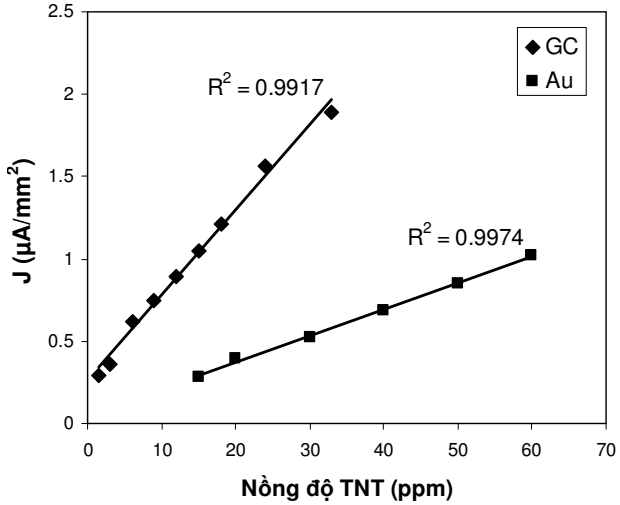
Bảng 3.4 Bảng các điều kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên điện cực thường.

Các yếu tố khảo sát	**Điều kiện tối ưu**	
	Điện cực GC	**Điện cực Au**
Dung dịch điện ly	PBS pH=8	NaCl 3%
Thời gian hấp phụ (s)	200	
Khuấy	Có	



(a) (b)

Hình 3.11 Phổ đồ DPV của các điện cực thường ở nồng độ TNT khác nhau. (a) Điện cực GC. (b) Điện cực Au.



Hình 3.12 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên các điện cực thường.

Có thể quan sát thấy chiều cao píc khử tăng tỷ lệ thuận so với nồng độ TNT trên Hình 3.11a và Hình 3.11b. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên hai loại điện cực được trình bày trên Hình 3.12. Các số liệu thống kê được tính toán từ đường chuẩn thu được trong Bảng 3.5.

Các thông số trong Bảng 3.5 cho thấy, đối với điện cực GC mối quan hệ của nồng độ TNT và mật độ dòng tuyến tính trong khoảng từ 3 ppm đến 33 ppm, độ tương quan tương đối cao đạt 99,17%, giới hạn phát hiện tính toán từ các đường thực nghiệm của TNT trong các điều kiện đã tối ưu hóa trên điện cực GC đạt 0,68 ppm. Trong khi đối với điện cực Au, quan sát trên Hình 3.11b cho thấy rằng các tín hiệu DPV thu được cũng tăng tuyến tính theo nồng độ TNT nhưng các đường tín hiệu nhiễu hơn so với điện cực GC, điều đó cũng thể hiện ở độ lặp lại của các điện cực, mối quan hệ giữa nồng độ TNT và mật độ dòng đối với điện cực Au tuyến tính trong khoảng từ 15 ppm đến 60 ppm lớn hơn nhiều so với GC, vì vậy mà giới hạn phát hiện cũng lớn hơn.

Bảng 3.5 Bảng số liệu khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT (ppm) trên hai loại điện cực.

Kết quả khảo sát	**Điện cực GC**	**Điện cực Au**
Khoảng tuyến tính (ppm)	3 đến 33	15 đến 60
Độ lặp lại (RSD)	Tốt (0,69%)	Tương đối tốt (4,01%)
Hệ số tương quan	99,17%	99,74%
Phương trình hồi quy	y = 0,052x + 0,264	y = 0,016x + 0,053
Giới hạn phát hiện (ppm)	0,68	4,504

Như vậy, từ các kết quả thu được ở trên có thể kết luận rằng, với các phép phân tích TNT trong phòng thí nghiệm sử dụng các điện cực trần (không biến tính) với kích thước thông thường thì vật liệu glassy cacbon cho kết quả tốt hơn vật liệu vàng.

Ngoài ra, điện cực Glassy cacbon và vàng còn có thể sử dụng để biến tính bề mặt tạo ra các loại điện cực mới, các kết quả nghiên cứu trên điện cực thường này có thể được kế thừa cho các điện cực biến tính trên glassy cacbon và vàng tiếp theo.

3.2 ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH

3.2.1 Điện cực biến tính với chất lỏng ion [C_4min][BF_4] (CpC_4mim)

3.2.1.1 Nghiên cứu đặc tính Von-Ampe tuần hoàn trên các điện cực biến tính CpC_4mim

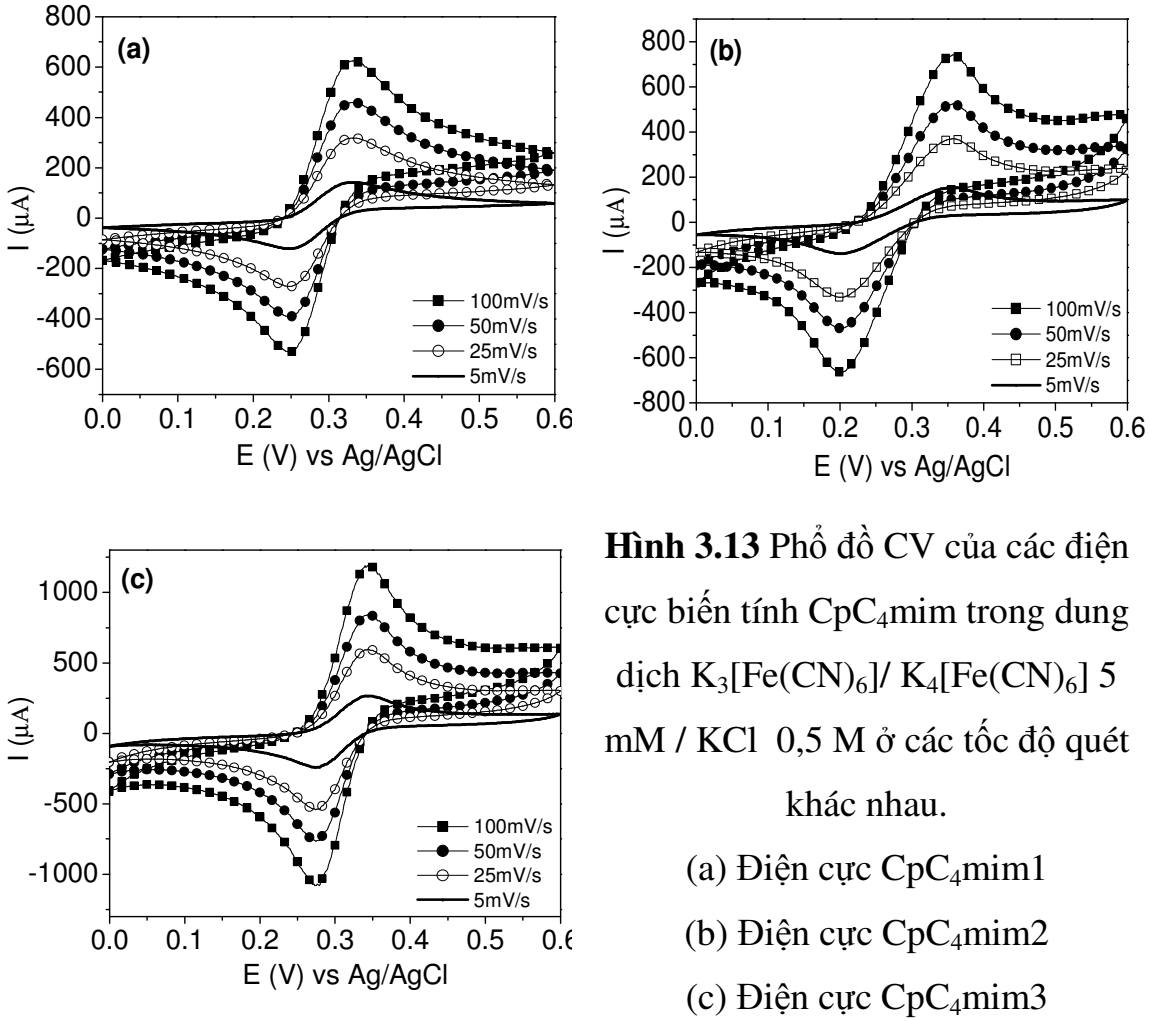
Gần đây, chất lỏng ion đã được sử dụng là chất kết dính hiệu quả trong việc chế tạo điện cực cacbon bột nhão. Các điện cực này được chế tạo bằng cách thay thế một chất kết dính hữu cơ không dẫn điện (ví dụ như dầu) bằng chất lỏng ion có chi phí thấp và dễ dàng chế tạo. Với lợi thế độ dẫn cao, điện cực cacbon bột nhão biến tính chất lỏng ion (ILCPE) đã cải thiện tín hiệu dòng rất nhiều so với điện cực cacbon bột nhão (CPE) truyền thống [49].

Các điện cực cacbon bột nhão biến tính bởi chất lỏng ion [C_4mim][BF_4] được chế tạo với các tỉ lệ thành phần khác nhau theo Bảng 2.1.

Tương tự như các điện cực thường, nghiên cứu được thực hiện bằng cách quét phổ CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M trên các điện cực CpC_4mim đã chế tạo ở các tốc độ quét khác nhau: 5 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s và 100 mV/s. Kết quả được trình bày trên Hình 3.13.

Quan sát trên Hình 3.13 ta thấy ở tốc độ quét nhỏ nhất là 5 mV/s trên phổ đồ của cả ba điện cực CpC_4mim đều có xuất hiện píc theo cả hai chiều ôxi hóa và khử, đó chính là píc khử của Fe^{3+} và píc ôxi hóa của Fe^{2+}. Điều đó thể hiện rằng ở các điện cực biến tính CpC_4mim đã chế tạo, sự chuyển khối xảy ra chủ yếu là vuông góc với bề mặt (khuếch tán phẳng) (Hình 3.5), kết quả là đường Von-Ampe thu được có dạng píc và chiều cao píc tỉ lệ thuận với căn bậc hai của tốc độ quét thế [7, 88, 92, 94].

Các điện cực CpC_4mim4 và các điện cực CpC_4mim5 không có tín hiệu và bề mặt bị phá hủy trong quá trình đo, nguyên nhân có thể do $[C_4mim][BF_4]$ là chất lỏng ion ưa nước nên bị hòa tan trong dung dịch điện ly, vì thế điện cực không bền khi có quá nhiều chất lỏng ion trong thành phần.



Hình 3.13 Phổ đồ CV của các điện cực biến tính CpC_4mim trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM / KCl 0,5 M ở các tốc độ quét khác nhau.

(a) Điện cực CpC_4mim1

(b) Điện cực CpC_4mim2

(c) Điện cực CpC_4mim3

Hình 3.14 thể hiện sự so sánh đáp ứng dòng của ba điện cực CpC_4mim1, CpC_4mim2 và CpC_4mim3 trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ /$K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M ở cùng tốc độ quét 25 mV/s.

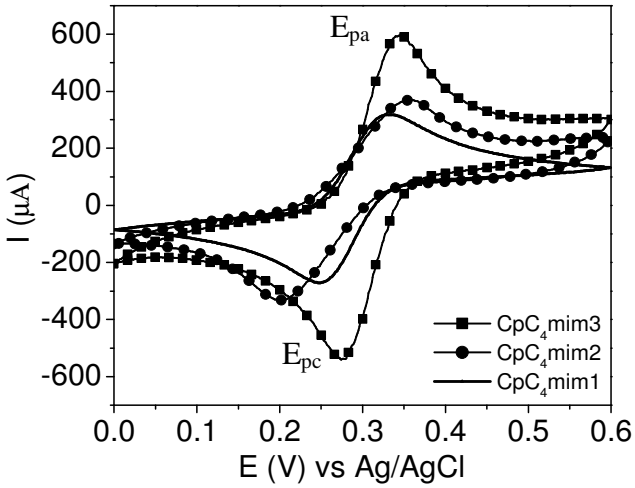
Từ phổ đồ CV của ba điện cực trên ta có:

$\Delta E_{P,CpC_4mim1} = 0,318 - 0,245 = 0,073$ V

$\Delta E_{P,CpC_4mim2} = 0,342 - 0,214 = 0,128$ V

$\Delta E_{P,CpC_4mim3} = 0,337 - 0,274 = 0,063$ V

Với điện cực CpC_4mim1 và CpC_4mim3 có giá trị n ≈ 1 phù hợp với lý thuyết của hệ thuận nghịch [16, 92, 99]. Trong khi đối với điện cực CpC_4mim2 có n>1, điều đó có thể do hàm lượng IL trong thành phần ít nên trong quá trình trộn chất lỏng ion chưa được phân bố đều gây ra sự không ổn định trên bề mặt điện cực, làm tăng điện trở trong của điện cực, ảnh hưởng đến phản ứng thuận nghịch của Fe^{2+} và Fe^{3+}.



Hình 3.14 Phổ đồ CV của các điện cực CpC_4mim trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M ở tốc độ quét 25 mV/s.

So sánh ba đường CV trên Hình 3.14 ta thấy các điện cực có thành phần chất lỏng ion khác nhau thì điện cực CpC_4mim3 có cường độ dòng píc thu được cao hơn hẳn so với điện cực CpC_4mim1 và CpC_4mim2, điều đó chứng tỏ tốc độ chuyển điện tích trên điện cực CpC_4mim3 là nhanh nhất. Điều này phù hợp với các nghiên cứu của Marcin Opallo cùng cộng sự (2011) trong [46] và Debbie S. Silvester cùng cộng sự (2011) trong [49], các nghiên cứu đó cũng chỉ ra rằng trên điện cực ILCPE dòng thu được (cả dòng faraday và dòng điện dung) cao hơn so với điện cực CPE truyền thống (CpC_4mim1). Điều này có thể giải thích do sự chuyển electron trên điện cực ILCPE xảy ra trong vùng diện tích lớn hơn (do dầu parafin trong điện cực CPE đã được thay thế bằng chất lỏng ion có khả năng dẫn điện), trong khi đó trên điện cực CPE sự chuyển electron chỉ có thể diễn ra ở gianh giới giữa cacbon và dung dịch

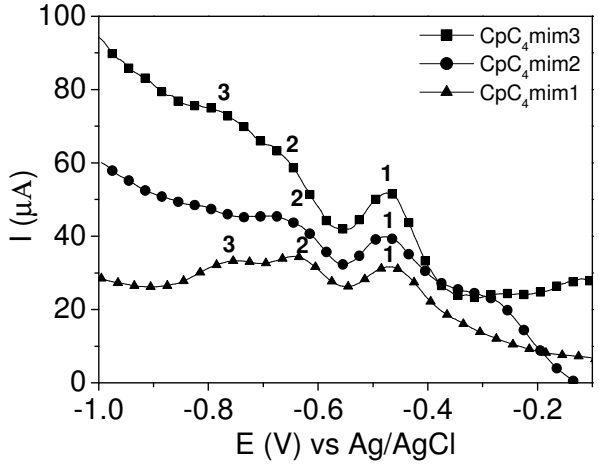
điện ly. Lý do khác giải thích cho việc dòng thu được cao hơn cũng có thể là: những thay đổi trong trạng thái trộn, khả năng hòa tan tốt hơn của chất phân tích trong chất lỏng ion (so với các chất kết dính là dầu) hoặc có sự tham gia của ranh giới bổ sung nơi có sự di chuyển qua ranh giới chất lỏng / chất lỏng có thể xảy ra [46, 49].

Tỉ lệ tốt nhất của chất lỏng ion có thể thêm vào thành phần là Cp:IL:Pa = 80:10:10 (điện cực CpC_4mim3). Ngoài ra, các tỉ lệ các điện cực khác cũng đã được kiểm ra như Cp:IL:Pa = 70:0:30 hay 70:15:15 cũng đã được khảo sát, nhưng kết quả không như mong muốn.

Như vậy, có thể khẳng định rằng với các điện cực cacbon bột nhão biến tính chất lỏng ion thì thành phần chất lỏng ion có tác dụng làm tăng cường độ dòng píc thu được với tỉ lệ nhất định. Các điện cực biến tính CpC_4mim tự chế thỏa mãn được yếu tố cơ bản cần thiết cho một điện cực làm việc.

3.2.1.2 Khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trên điện cực biến tính CpC_4mim

Để khảo sát tín hiệu Von-Ampe của các điện cực CpC_4mim với TNT. Phép đo được thực hiện bằng cách quét phổ DPV theo chiều khử từ 0 đến -1V trong môi trường PBS. Kết quả được trình bày trên Hình 3.15.



Hình 3.15 Phổ đồ DPV của dung dịch TNT ở cùng nồng độ 9ppm trong PBS trên các điện cực CpC_4mim.

Từ Hình 3.15 cho thấy tất cả các điện cực đều xuất hiện 3 píc khử của TNT ở các thế −0,47V; −0,635V và −0,755V (so với Ag/AgCl), nhưng ở các điện cực có thêm IL píc thứ 2 và píc thứ 3 xuất hiện không rõ ràng, tuy nhiên điều này không gây ảnh hưởng đến các nghiên cứu khác của TNT trên điện cực CpC_4mim, vì trong 3 píc đó thì píc thứ nhất tại thế -0,47V tỉ lệ tốt nhất với nồng độ TNT trong dung dịch nên nó được chọn để khảo sát tính chất điện hóa của TNT [12, 14, 16].

3.2.1.3 Khảo sát ảnh hưởng của sự khuếch tán TNT trong dung dịch điện ly trên điện cực biến tính CpC_4mim

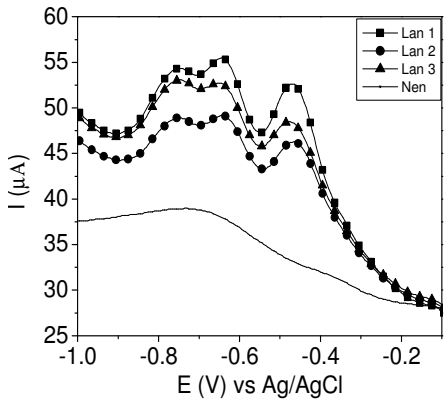
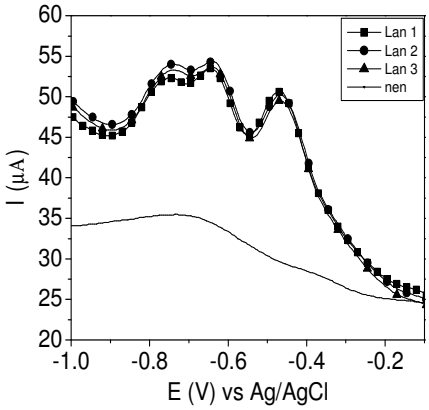
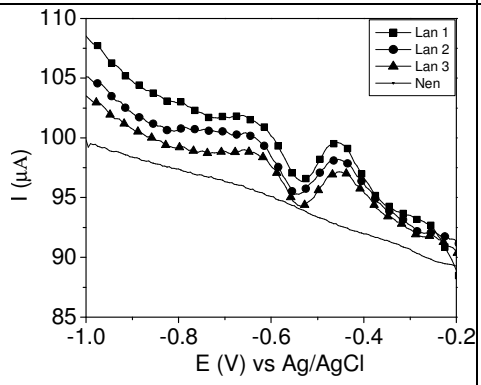
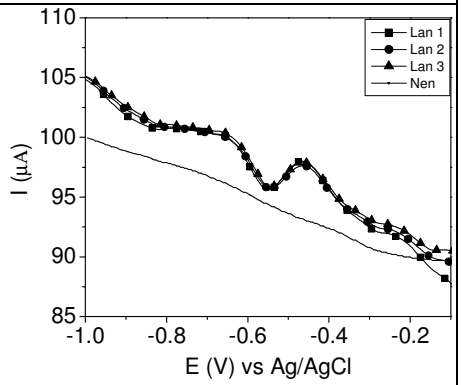
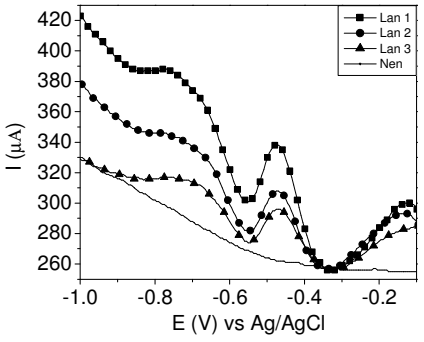
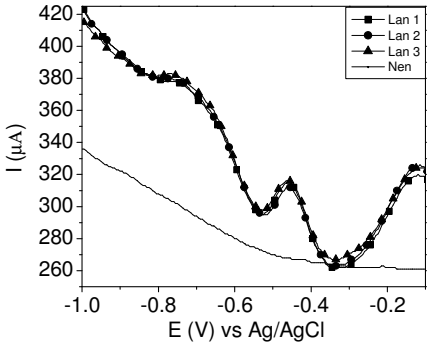
Trước khi thực hiện nghiên cứu này, sự ảnh hưởng của dung dịch nền đến tín hiệu Von-Ampe của TNT trên điện cực biến tính CpC_4mim đã được khảo sát và cho kết quả tương tự như điện cực thường. Vì vậy, đối với các điện cực biến tính CpC_4mim dung dịch điện ly được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo là PBS pH 8.

Để khảo sát sự ảnh hưởng của khuếch tán đến tín hiệu Von-Ampe của TNT, nghiên cứu được thực hiện bằng cách quét phổ DPV theo chiều khử từ 0 V đến -1 V của các điện cực biến tính CpC_4mim trong dung dịch PBS pH=8 với nồng độ TNT là 9ppm trong điều kiện không khuấy và có khuấy, mỗi lần quét cách nhau 10s. Kết quả được trình bày trên Hình 3.16.

Từ kết quả trên Hình 3.16 cho thấy, có sự tương đồng với cả ba điện cực, ở điều kiện có khuấy tín hiệu DPV ổn định, hầu như không thay đổi và cường độ dòng thu được xấp xỉ nhau qua các lần quét, trong khi đó ở điều kiện không khuấy thì chiều cao píc giảm dần qua các lần quét hay cường độ dòng cũng giảm dần.

Điều này được các tác giả trong [103] giải thích rằng: Giống như các điện cực thường, khi một điện cực tĩnh nhúng trong dung dịch điện phân không khuấy được áp bởi thế không đổi hoặc thế thay đổi tuyến tính theo thời gian, trên bề mặt điện cực sẽ xảy ra quá trình ôxy hóa hoặc khử, làm cho nồng

độ ở bề mặt điện cực bắt đầu thay đổi, tại đó có sự chuyển khối khuếch tán từ trong lòng dung dịch đến và đi từ điện cực vào dung dịch để bù vào.

Điện cực	Không khuấy	Có khấy
CpC_4mim1		
CpC_4mim2		
CpC_4mim3		

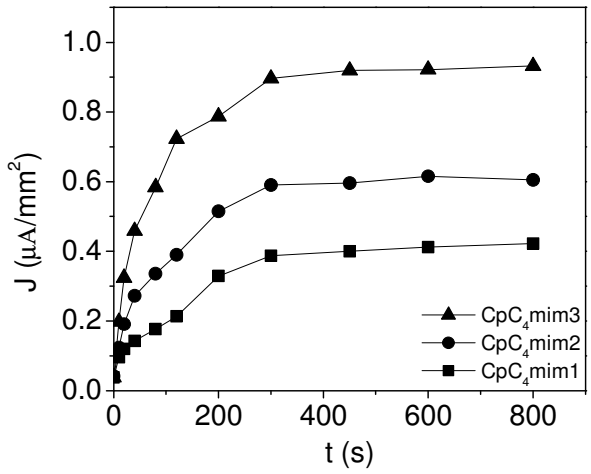
Hình 3.16 Phổ đồ DPV đo trong điều kiện khuấy và không khuấy của điện cực CpC_4mim.

Với những điện cực có diện tích bề mặt lớn (như hệ điện cực thường và hệ điện cực biến tính), sự khuếch tán các chất trong dung dịch theo phương vuông góc với bề mặt điện cực (khuếch tán phẳng) [7, 92, 94], nên sau mỗi lần quét lượng TNT tiêu hao là đáng kể, nếu không khuấy sự khuếch tán xảy ra chậm không đủ bù lại lượng TNT đã tiêu hao nên làm cho các píc mờ dần,

còn trong trường hợp có khuấy làm tán tốc độ khuếch tán TNT đến bề mặt điện cực bù lại lượng TNT đã mất nên các píc hầu như không thay đổi. Vì vậy, để thu được tín hiệu ổn định và chiều cao píc không đổi dung dịch cần được khuấy đều trong quá trình đo.

3.2.1.4 Khảo sát ảnh hưởng của sự hấp phụ TNT trên bề mặt điện cực biến tính CpC_4mim

Để lựa chọn được thời gian hấp phụ TNT tối ưu nhất cho quá trình khảo sat tính chất điện hóa của TNT trên các điện cực biến tính CpC_4mim, thì ảnh hưởng của thời gian hấp phụ TNT đến tín hiệu píc của TNT cũng đã được khảo sát với thời gian hấp phụ lần lượt là: 0 s, 10 s, 20 s, 40 s, 80 s, 120 s, 200 s, 300 s, 450 s, 600 s, 800 s tại thế 0 V [37, 38, 104]. Kết quả thể hiện trên Hình 3.17.



Hình 3.17 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng vào thời gian hấp phụ của các điện cực biến tính CpC_4mim.

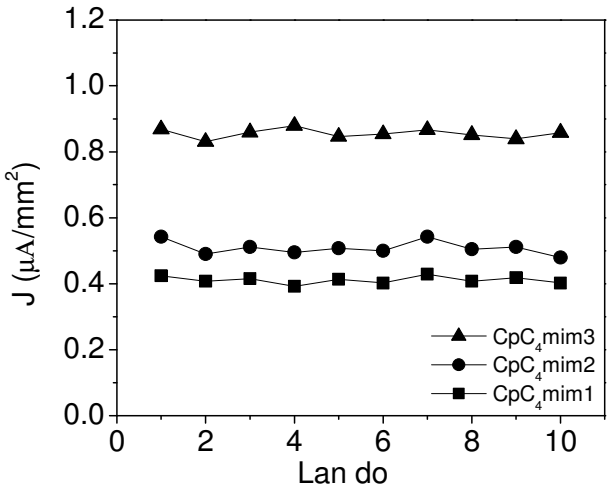
Kết quả từ Hình 3.17 cho thấy rằng có sự tương đồng giữa ba điện cực biến tính CpC_4mim, mật độ dòng píc thu được tăng dần (tương ứng với lượng TNT hấp phụ trên bề mặt điện cực tăng dần) khi thời gian hấp phụ tăng từ 0s đến 300 s, sau đó khi tăng thời gian hấp phụ mật độ dòng hầu như không tăng, hay nói cách khác lượng TNT hấp phụ trên bề mặt điện cực gần như bão hòa. Điều này được giải thích là do diện tích bề mặt điện cực bằng nhau và ở cùng điều kiện đo nên thời gian khuếch tán TNT từ trong dịch lên trên bề mặt điện

cực là như nhau (khoảng cách giữa các điện cực được giữ cố định), uy nhiên mật độ dòng thu được lại khác nhau, điều này tùy thuộc vào khả năng cho nhận electron trên bề mặt của mỗi điện cực. Mặt khác, quan sát trên Hình 3.19 các đường hấp phụ đều tuân theo phương trình Langmuir [103, 105], điều này cũng phù hợp với các kết quả đã được các tác giả công bố trong [33, 37, 38, 104, 106] và lượng chất i hấp phụ trên một đơn vị diện tích bề mặt điện cực được tính bằng công thức (3.2).

Từ kết quả thu được ở trên trong các nghiên cứu tiếp theo thời gian 300 s được lựa chọn để hấp phụ TNT trước khi quét.

3.2.1.5 Khảo sát độ lặp lại của các điện cực biến tính CpC_4mim

Nghiên cứu được thực hiện ở cùng điều kiện: Dung dịch nền PBS pH=8, nồng độ TNT là 9 ppm, tốc độ quét 100 mV/s quét DPV từ 0 V đến -1 V với 10 lần liên tiếp. Kết quả được trình bày trên Hình 3.18.



Hình 3.18 Độ lặp lại của các điện cực CpC_4mim qua 10 lần đo trong dung dịch PBS pH=8 với nồng độ TNT là 9 ppm.

Từ kết quả thu được xử lý bằng phần mềm Minitab thu được các giá trị thống kê độ lặp lại của các điện cực CpC_4mim trên Bảng 3.6.

Hình 3.18 cho thấy độ lặp lại của các điện cực tương đối tốt, trong đó điện cực CpC_4mim3 thu được mật độ dòng là lớn nhất ở cùng nồng độ TNT. Độ lệch chuẩn tương đối RSD của các điện cực đều < 5% cho thấy các điện

cực điều có độ nhạy ổn định cao hay các chất trong dung dịch phản ứng không làm thụ động hóa bề mặt điện cực [37].

Bảng 3.6 Giá trị thống kê độ lặp lại của các điện cực biến tính CpC_4mim.

Đại lượng	Giá trị thống kê		
	CpC_4mim1	**CpC_4mim2**	**CpC_4mim3**
Giá trị trung bình của J ($\mu A/mm^2$)(M)	0,411	0,509	0,855
Độ sai chuẩn (SE)	$3,46.10^{-3}$	$6,46.10^{-3}$	$4,53.10^{-3}$
Độ lệch chuẩn (SD)	1,094%	2,044%	1,432%
Phương sai (Variance)	$1,2.10^{-4}$	$4,2.10^{-4}$	$2,0.10^{-4}$
Độ lệch chuẩn tương đối (RSD)	2,66%	4,02%	1,67%

3.2.1.6 Khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trong dung dịch ở điều kiện tối ưu trên điện cực biến tính CpC_4mim

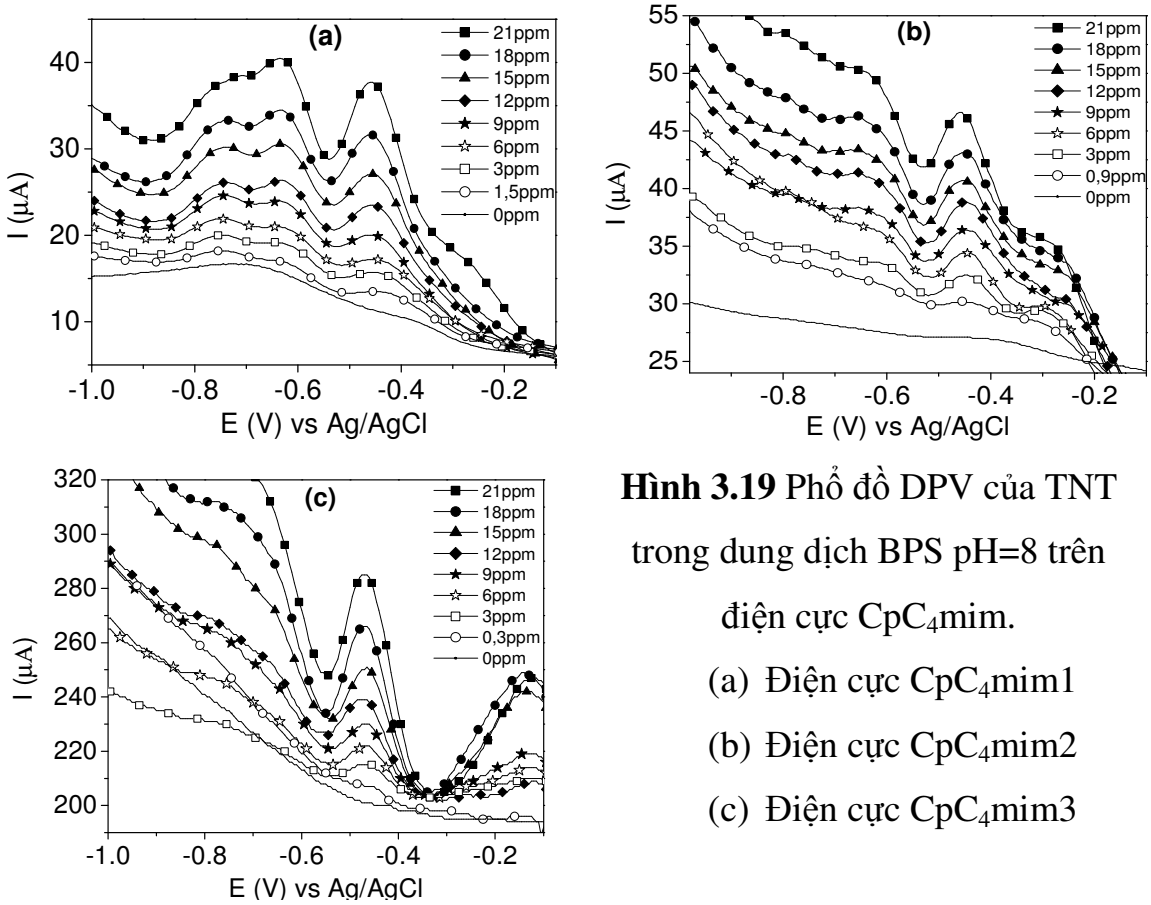
Từ các nghiên cứu đã thực hiện trên điện cực CpC_4mim và rút ra các điều kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các điện cực CpC_4mim theo Bảng 3.7.

Bảng 3.7 Bảng điều kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các điện cực biến tính CpC_4mim.

Các yếu tố khảo sát	Điều kiện tối ưu
Dung dịch điện ly	PBS pH=8
Thời gian hấp phụ (s)	300
Khuấy	Có

Phép đo được thực hiện với 3 điện cực CpC_4mim1, CpC_4mim2 và CpC_4mim3 bằng cách quét phổ DPV theo chiều khử từ 0V đến -1V.

Hút 10ml dung dịch nền PBS pH 8 cho vào bình phản ứng, đặt các chế độ đo tối ưu và quét tín hiệu của dung dịch nền. Sau đó thêm dần dung dịch gốc TNT đến nồng độ mong đợi và quét tín hiệu DPV ở từng nồng độ đó. Mỗi phép đo được thực hiện ba lần và lấy giá trị trung bình. Kết quả thể hiện trên Hình 3.19 và Hình 3.20. Đường chuẩn của các điện cực biến tính CpC_4mim được lập bằng phương pháp thêm chuẩn.

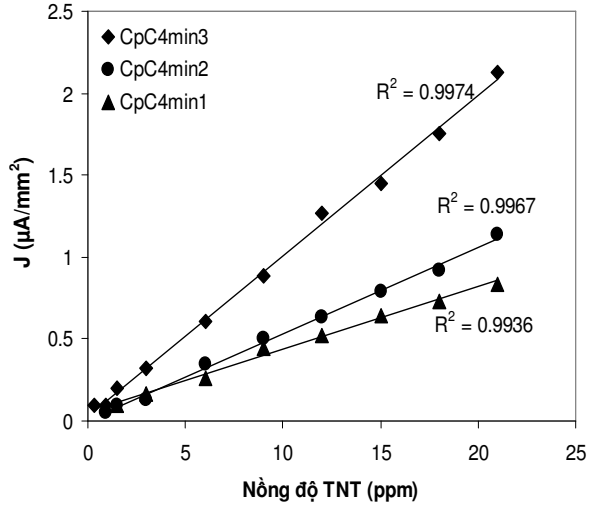


Hình 3.19 Phổ đồ DPV của TNT trong dung dịch BPS pH=8 trên điện cực CpC_4mim.

(a) Điện cực CpC_4mim1

(b) Điện cực CpC_4mim2

(c) Điện cực CpC_4mim3



Hình 3.20 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên các điện cực CpC_4mim.

Từ đồ thị trên Hình 3.20 có thể thấy sự tăng tuyến tính của mật độ dòng píc theo chiều tăng dần nồng độ TNT trên cả ba điện cực, trong đó điện cực CpC_4mim3 cho mật độ dòng lớn nhất ở cùng nồng độ. Điều này có thể giải thích do sự chuyển electron trên điện cực CpC_4mim xảy ra trong vùng diện

tích lớn hơn (do dầu trong điện cực CpC_4mim1 đã được thay thế bằng chất lỏng ion $[C_4mim][BF_4]$ có khả năng dẫn điện), trong khi đó trên điện cực CpC_4mim1 sự chuyển electron chỉ có thể diễn ra ở gianh giới giữa cacbon và dung dịch điện ly.

Các số liệu thống kê được tổng hợp từ đường chuẩn của các điện cực biến tính CpC_4mim được trình bày trong Bảng 3.8.

Bảng 3.8 Bảng số liệu khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên điện cực biến tính CpC_4mim.

Kết quả khảo sát	**Điện cực CpC_4mim1**	**Điện cực CpC_4mim2**	**Điện cực CpC_4mim3**
Khoảng tuyến tính	1,5 đến 21 ppm	0,9 đến 21ppm	0,3 đến 21 ppm
Độ lặp lại (RSD)	Tốt (2,66%)	Tốt (4,02%)	Tốt (1,67%)
Hệ số tương quan	99,36%	99,67%	99,74%
Phương trình hồi quy	y = 0,038x + 0,054	y = 0,053x + 0,005	y = 0,098x + 0,035
Giới hạn phát hiện	-	-	0,086 ppm

Từ các số liệu thu được trên Bảng 3.8 cho thấy có sự tương đồng giữa ba điện cực biến tính CpC_4mim, mối quan hệ của nồng độ TNT và píc dòng tuyến tính trong khoảng từ 0,3 ppm đến 21 ppm, độ tương quan của cả ba điện cực tương đối cao đạt trên 99%, độ lặp lại tương đối tốt (RSD < 5%). Giới hạn phát hiện tính toán từ các đường thực nghiệm của TNT trong các điều kiện đã tối ưu hóa trên điện cực tốt nhất CpC_4mim3 đạt 0,086 ppm.

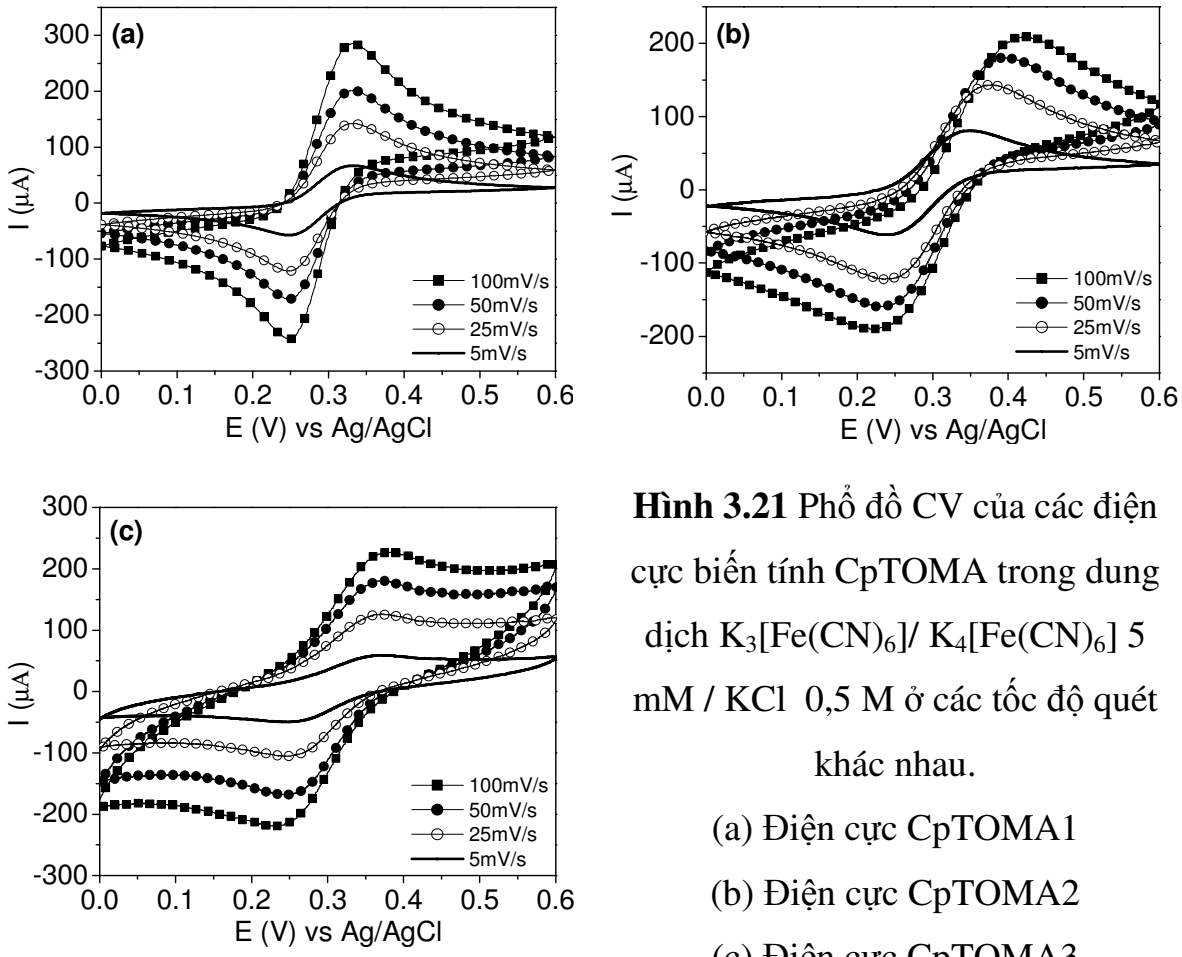
Như vậy, từ các kết quả thu được ở trên ta có thể kết luận rằng, với các phép phân tích TNT trong phòng thí nghiệm sử dụng các điện cực biến tính với chất lỏng ion $[C_4mim][BF_4]$ thì điện cực có thành phần Cp:Pa:IL = 80:10:10 cho kết quả tốt nhất.

3.2.2 Điện cực biến tính với chất lỏng ion $[TOMA][C_1C_1N]$ (CpTOMA)

3.2.2.1 Nghiên cứu đặc tính Von-Ampe tuần hoàn trên các điện cực biến tính CpTOMA

Để đánh giá kết quả chế tạo điện cực, nghiên cứu được thực hiện bằng cách quét phổ CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M trên các điện cực biến tính CpTOMA ở các tốc độ quét khác nhau: 5 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s và 100 mV/s. Kết quả được trình bày trên Hình 3.21.

Các điện cực biến tính CpTOMA được chế tạo với các tỉ lệ thành phần khác nhau và được đánh số theo Bảng 2.2.



Hình 3.21 Phổ đồ CV của các điện cực biến tính CpTOMA trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/ K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM / KCl 0,5 M ở các tốc độ quét khác nhau.

(a) Điện cực CpTOMA1

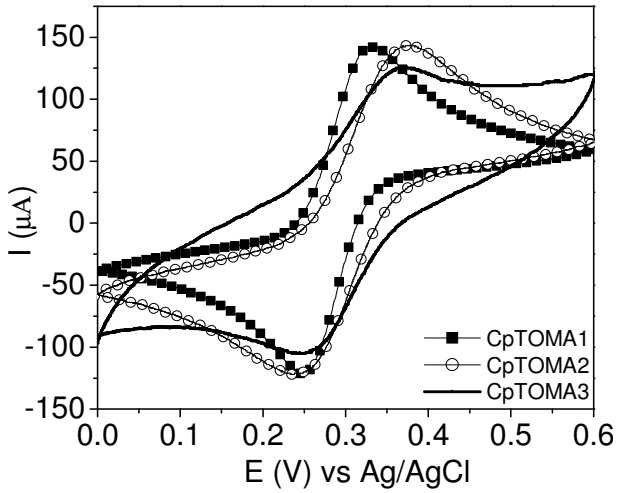
(b) Điện cực CpTOMA2

(c) Điện cực CpTOMA3

Phổ đồ trên Hình 3.21 cho thấy, tương tự như các điện cực kích thước lớn đã khảo sát trước đây, ở tốc độ quét nhỏ nhất là 5mV trên phổ đồ của cả ba điện cực CpTOMA đều có xuất hiện píc theo cả hai chiều ôxi hóa và khử. Điều đó thể hiện rằng ở các điện cực biến tính CpTOMA đã chế tạo, sự chuyển khối xảy ra chủ yếu là vuông góc với bề mặt (khuếch tán phẳng) (Hình 3.5), kết quả là đường Von-Ampe thu được có dạng píc và chiều cao

píc tỉ lệ thuận với căn bậc hai của tốc độ quét thế. Điều này cũng đã được các tác giả khẳng định trong các tài liệu tham khảo [7, 88, 92, 94].

Mặt khác, ở cùng tốc độ quét thế 25mV/s (Hình 3.22) cường độ dòng thu được trên ba điện cực khác nhau không nhiều, đường tín hiệu CV của các điện cực có mặt của chất lỏng ion là CpTOMA2 và CpTOMA3 các píc tù hơn trong cùng một khoảng thế, điện cực càng nhiều chất lỏng ion thì píc càng tù. Điều đó chứng tỏ rằng chất lỏng ion [TOMA][C_1C_1N] đưa vào điện cực gây bất lợi cho quá trình chuyển điện tích, làm cho quá trình này diễn ra chậm hơn.



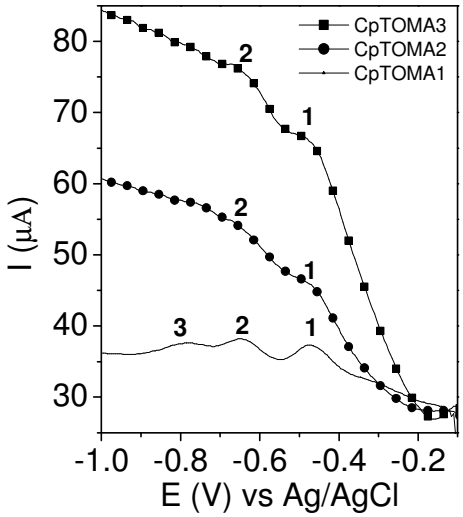
Hình 3.22 Phổ đồ CV của các điện cực CpTOMA trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ /$K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M ở tốc độ quét 25 mV/s.

Như vậy, nhận định ban đầu rằng chất lỏng ion [TOMA][C_1C_1N] không có tác dụng làm tăng tín hiệu dòng cho điện cực cacbon bột nhão thông thường trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ /$K_4[Fe(CN)_6]$ 5mM, KCl 0,5M và các điện cực biến tính CpTOMA đều tuân theo các quy luật điện hóa của điện cực khích thước lớn.

Ở các tỉ lệ Cp:Pa:IL khác cũng đã được nhóm tác giả tiến hành khảo sát, nhưng chưa thu được kết quả như mong muốn.

3.2.2.2 Khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trên điện cực biến tính CpTOMA

Các điện cực biến tính CpTOMA sau khi được kiểm tra đặc tính điện hóa dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM / KCl 0,5 M, chúng cũng được kiểm tra đáp ứng dòng đối với dung dịch có chứa TNT, bằng quét phổ DPV của dung dịch TNT 15 ppm trong PBS đối với cả ba điện cực CpTOMA. Kết quả được trình bày trên Hình 3.23.



Hình 3.23 Phổ đồ DPV của TNT 15ppm trong PBS trên các điện cực biến tính CpTOMA.

Kết quả trên Hình 3.23 cho thấy các điện cực có thêm IL (CpTOMA2 và CpTOMA3) chỉ xuất hiện píc đầu ở -0,47 V, còn píc 2 píc 3 xuất hiện không rõ ràng, trong khi đó với điện cực không có IL như CpTOMA1 ba píc khử của TNT xuất hiện rất rõ ở các thế –0,47 V; –0,65 V và –0,785 V, tuy nhiên điều đó không gây ảnh hưởng đến các nghiên cứu về TNT trên các điện cực CpTOMA, vì trong ba píc đó thì píc thứ nhất tại thế -0,47 V mới là píc được lựa chọn để khảo sát tính chất điện hóa của TNT [12, 14, 16].

Như vậy, có thể phát hiện được tín hiệu píc của TNT trên các điện cực biến tính CpTOMA.

3.2.2.3 Khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trong dung dịch ở điều kiện tối ưu trên điện cực biến tính CpTOMA

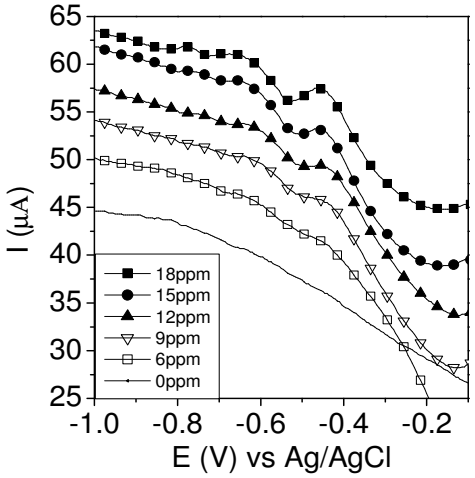
Các điện cực biến tính CpTOMA cũng được khảo sát sự khuếch tán, sự hấp phụ và độ lặp lại tương tự như với điện cực biến tính CpC_4mim. Các điều

kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các điện cực CpTOMA được đưa ra trong Bảng 3.9.

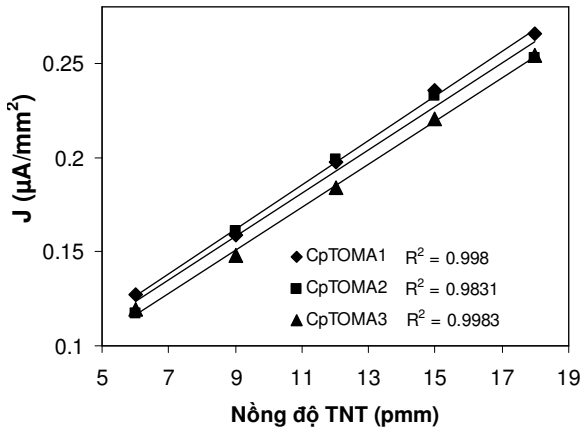
Ở các điều kiện tối ưu đã chọn, sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trong dung dịch được khảo sát bằng cách quét phổ DPV theo chiều khử từ 0 V đến – 1 V của các điện cực CpTOMA trong BPS với nồng độ TNT tăng dần, mỗi phép đo được thực hiện ba lần và lấy giá trung bình. Đường chuẩn được lập từ các phổ đồ thu được. Kết quả thể hiện trên Hình 3.24 và Hình 3.25.

Bảng 3.9 Bảng điều kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các điện cực biến tính CpTOMA.

Các yếu tố khảo sát	Điều kiện tối ưu
Dung dịch điện ly	PBS pH=8
Thời gian hấp phụ (s)	300
Khuấy	Có



Hình 3.24 Phổ đồ DPV của TNT trong dung dịch PBS pH=8 của các điện cực CpTOMA2.



Hình 3.25 Đồ thị sự phụ thuộc của cường độ dòng vào nồng độ TNT trong dung dịch PBS pH=8 của các điện cực CpTOMA.

Từ phổ trên Hình 3.24 có thể thấy sự tăng tuyến tính của chiều cao píc theo chiều tăng dần nồng độ TNT. Mặt khác, đường chuẩn thu được từ phổ đồ (Hình 3.25) cho thấy đường chuẩn của ba điện cực khác nhau không nhiều

hay nói cách khác ở cùng nồng TNT thì mật độ dòng thu được trên ba điện cực gần bằng nhau. So với điện cực không có chất lỏng ion [TOMA][C_1C_1N] là CpTOMA1 thì các điện cực có chứa IL là CpTOMA2 và CpTOMA3 không có sự khác biệt gì nhiều. Như vậy, có thể nói rằng chất lỏng ion [TOMA][C_1C_1N] không có tác dụng làm tăng tín hiệu dòng với các tỉ lệ thành phần điện cực đã khảo sát.

Các số liệu thống kê được tổng hợp từ đường chuẩn của các điện cực biến tính CpTOMA được trình bày trong Bảng 3.10.

Bảng 3.10 Bảng số liệu khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên điện cực biến tính CpTOMA.

Kết quả khảo sát	**Điện cực CpTOMA1**	**Điện cực CpTOMA2**	**Điện cực CpTOMA3**
Khoảng tuyến tính	6 ppm đến 18 ppm		
Độ lặp lại (RSD)	Tốt (3,08%)	Không tốt (5,44%)	Không tốt (6,92%)
Hệ số tương quan (R^2)	99,8%	98,31%	99,83%
Phương trình hồi quy	y = 0,032x + 0,150	y = 0,031x + 0,149	y = 0,031x + 0,131
Giới hạn phát hiện	~ 1,5 ppm		

Bảng 3.11 So sánh kết quả khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên điện cực CPE biến tính bởi các IL khác nhau.

Kết quả khảo sát	**Điện cực CpC$_4$mim3**	**Điện cực CpTOMA2**
Khoảng tuyến tính	0,3ppm đến 21ppm	6 ppm đến 18 ppm
Độ lặp lại (RSD)	Tốt (1,67%)	Không tốt (5,44%)
Hệ số tương quan	99,01%	98,31%
Giới hạn phát hiện	0,086 ppm	~ 1,5 ppm

Bảng 3.10 cho thấy mối quan hệ của nồng độ TNT và mật độ dòng tuyến tính trong khoảng từ 6 ppm đến 18 ppm với độ tương quan tương đối cao. Trong ba điện cực được khảo sát thì điện cực CpTOMA2 có mật độ dòng cao hơn cả ở cùng nồng độ. Như vậy, tỉ lệ thành phần tốt nhất để biến tính

điện cực CpTOMA cũng là Cp:Pa:IL = 80:10:10 của điện cực CpTOMA2, tỉ lệ này tương tự như điện cực biến tính CpC_4mim.

Từ kết quả thu được trên điện cực CpTOMA2, đem so sánh với điện cực CpC_4mim3 có cũng tỉ lệ thành phần biến tính (Bảng 3.11). Như vậy, so với chất lỏng ion $[TOMA][C_1C_1N]$ thì chất lỏng ion $[C_4mim][BF_4]$ cho kết quả tốt hơn rất nhiều cho ứng dụng làm chất kết dính trong điện cực cacbon bột nhão biến tính chất lỏng ion.

Có một sự khác biệt giữa hai chất lỏng ion này: $[C_4mim][BF_4]$ là chất lỏng ion ưa nước và $[TOMA][C_1C_1N]$ là chất lỏng ion kỵ nước. Câu hỏi đặt ra cho các nghiên cứu tiếp theo là cơ chế nào tạo nên sự khác biệt về khả năng chuyển điện tích của các điện cực này trong dung dịch TNT.

3.3 VI ĐIỆN CỰC

3.3.1 Khảo sát đặc tính điện hóa của các vi điện cực

3.3.1.1 Ảnh hưởng của việc hoạt hóa bề mặt điện cực đến khả năng làm việc của vi điện cực

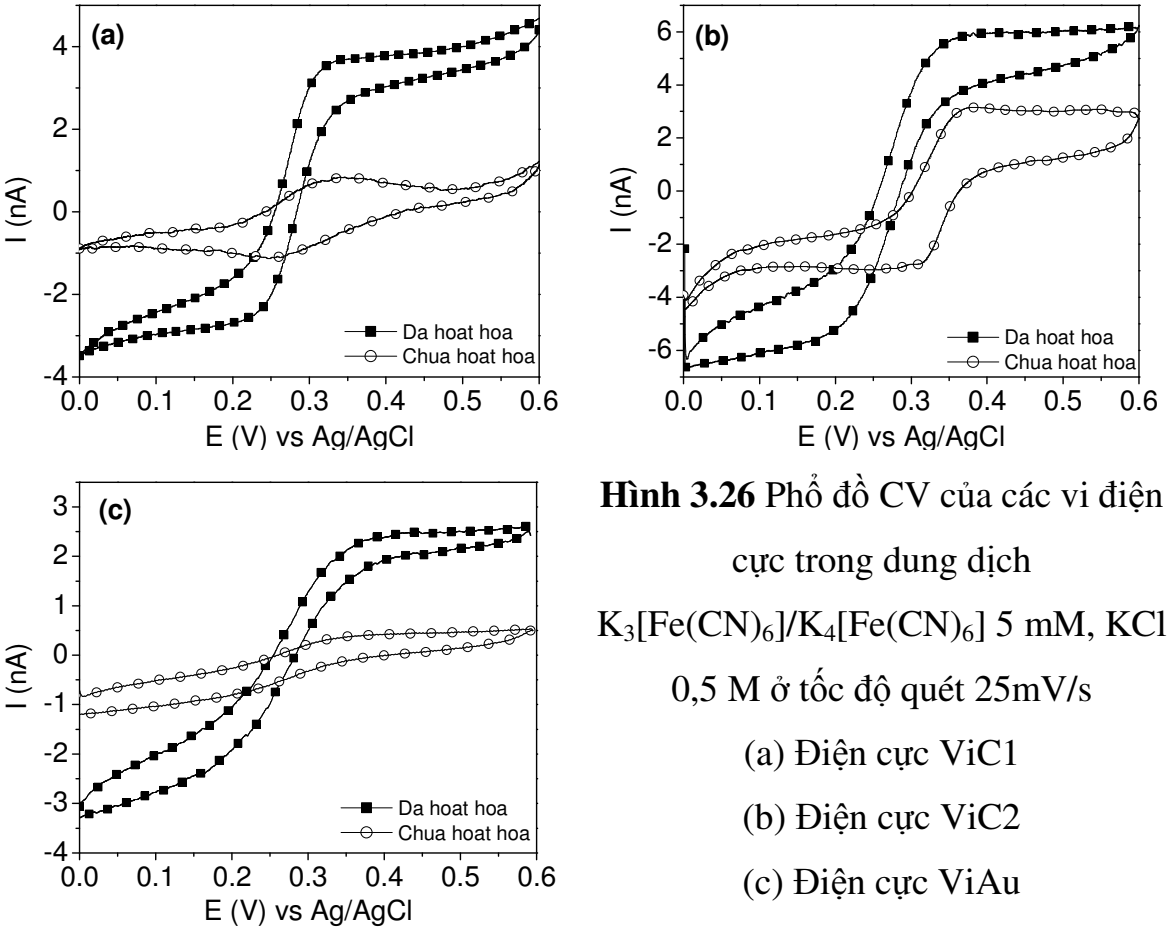
Trong đo đạc điện hóa, bề mặt điện cực đóng vai trò quan trọng trong việc ghi tín hiệu đo, quyết định chiều cao đỉnh píc, thế đỉnh píc, độ nhiễu tín hiệu.

Hoạt hóa điện cực là việc rất cần thiết trước khi đưa điện cực vào bình đo, điều này đã được các tác giả khẳng định trong [92]. Điện cực sau khi chế tạo được đánh bóng cơ học, làm sạch trong bể siêu âm và được hoạt hóa bằng phương pháp điện hóa trước khi sử dụng, nhằm làm sạch các tạp chất hấp phụ trên bề mặt điện cực và ổn định trước mỗi lần đo.

Vi điện cực sợi than có thể được chế tạo theo hai dạng: dạng đơn và dạng mảng. Trong đó, dạng mảng được chế tạo theo hai kiểu: Vi điện cực sợi than dạng tổ hợp ngẫu nhiên (ViC1), vi điện cực sợi than dạng tổ hợp tuyến tính (ViC2).

Các vi điện cực được hoạt hóa bằng cách quét thế tuần hoàn (CV) trong khoảng thế từ -1 V đến 1 V (với vi điện cực sợi than) và từ 0 V đến 1,8 V (với vi điện cực vàng), ở tốc độ quét thế 100 mV/s trong môi trường axit H_2SO_4 0,05 M cho đến khi dòng thu được ổn định (các đường CV trùng lên nhau), khi đó bề mặt điện cực được xem là đã sạch, có khả năng làm việc ổn định.

Để khảo sát ảnh hưởng của hoạt hóa đến khả năng làm việc của điện cực, nghiên cứu được tiến hành bằng cách quét phổ CV trong khoảng từ 0 V đến 0,6 V trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M với các vi điện cực trước và sau khi hoạt hóa. Kết quả thu được thể hiện trên Hình 3.26.



Hình 3.26 Phổ đồ CV của các vi điện cực trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M ở tốc độ quét 25mV/s

(a) Điện cực ViC1

(b) Điện cực ViC2

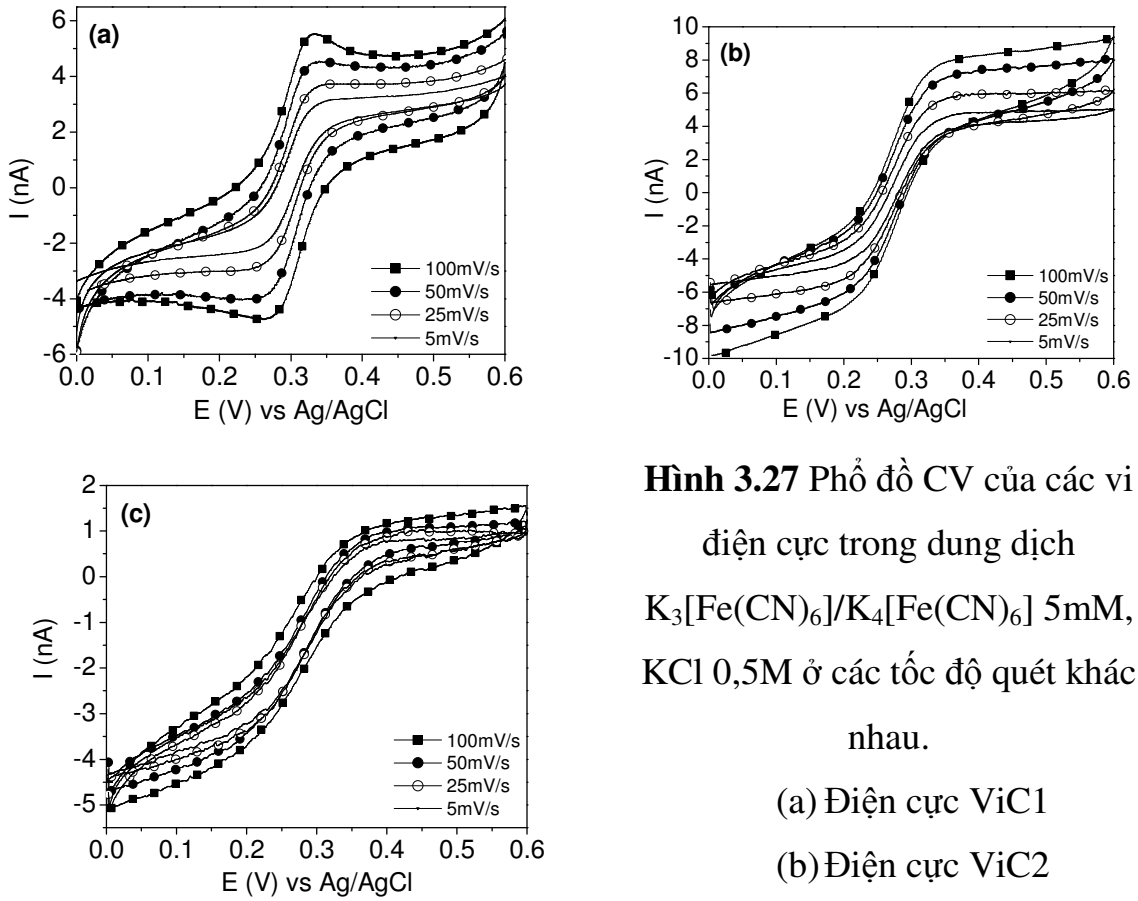
(c) Điện cực ViAu

Từ phổ đồ CV trên Hình 3.26 cho thấy rằng, ở cùng tốc độ quét thế 25 mV/s với điện cực sau khi đã hoạt hóa dòng đo tăng lên nhiều so với điện cực khi chưa hoạt hóa, tín hiệu píc oxi hóa và khử rõ ràng hơn, đường CV có dạng hình chữ S tuân theo đặc tính Von-Ampe của vi điện cực. Điều đó chứng tỏ

việc hoạt hóa bề mặt điện cực trước khi sử dụng đóng vai trò rất quan trọng. Điều này được nhóm tác giả trong [93] giải thích rằng: hoạt hóa điện cực làm việc bằng phương pháp điện hóa được thực hiện bằng cách quét thế tuần hoàn ở khoảng thế giới hạn với một số vòng nhất định sẽ ngăn chặn được sự tạo bề mặt gồ ghề và tạo ra bề mặt sạch. Vì vậy, trước khi tiến hành thí nghiệm điện cực cần được hoạt hóa trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M khoảng 10 đến 20 chu kỳ, với tốc độ quét thế 100 mV/s.

3.3.1.2 Nghiên cứu đặc tính Von-Ampe tuần hoàn trên các vi điện cực

Để nghiên cứu đặc tính Von-Ampe tuần hoàn của các vi điện cực, phép đo được tiến hành quét phổ đồ CV của các vi điện cực trong khoảng thế từ 0 V đến 0,6 V trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M. Kết quả được trình bày trên Hình 3.27



Hình 3.27 Phổ đồ CV của các vi điện cực trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5mM, KCl 0,5M ở các tốc độ quét khác nhau.

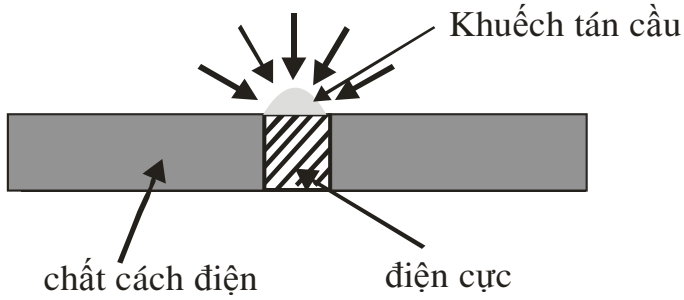
(a) Điện cực ViC1

(b) Điện cực ViC2

(c) Điện cực ViAu

Đối với vi điện cực vàng đơn (Hình 3.27c), ở tốc độ quét thế 5-100 mV/s vi điện cực vàng đơn hiển thị đường Von-Ampe tuần hoàn dạng chữ S

nghiêng biểu thị quá trình chuyển khối là sự khuếch tán cầu (Hình 3.28). Thể hiện rõ trong khoảng quét thế từ 25 đến 100 mV/s giá trị dòng đo và hình dạng đường Von-Ampe hầu như không đổi, chứng tỏ rằng sau một thời gian vừa đủ, bề dày lớp khuếch tán $\delta >> r_0$, hiệu ứng biên chiếm ưu thế và dòng khuếch tán đến bề mặt điện cực không đổi theo thời gian, một trạng thái ổn định đã được thiết lập [107]. Điều này cho thấy, tại trạng thái ổn định tốc độ quét thế không còn ảnh hưởng đến hình dạng và độ lớn của đường Von-Ampe [94].

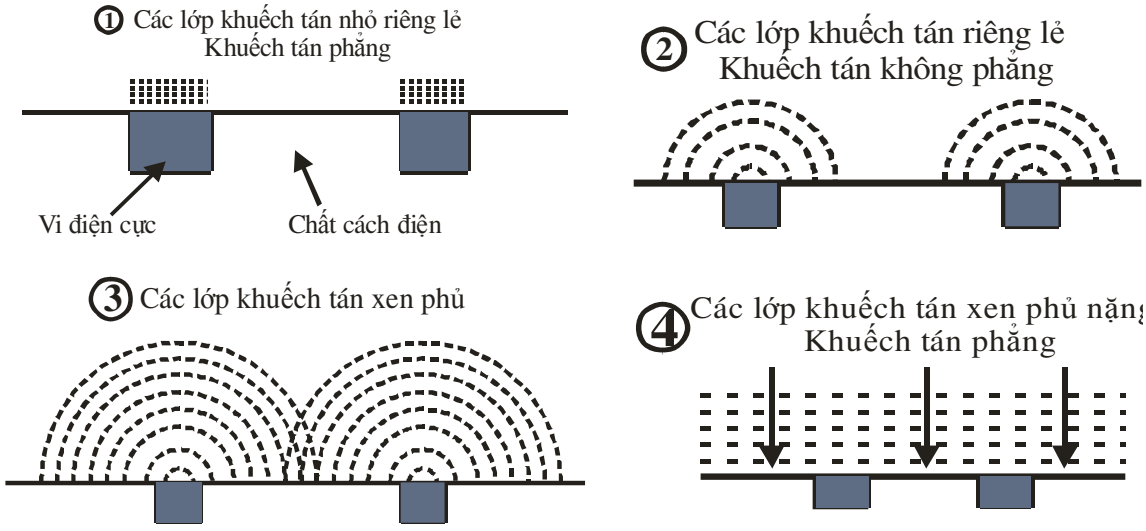


Hình 3.28 Sự khuếch tán cầu ở vi điện cực đơn [92].

Cách ứng xử điện hóa của vi điện cực mảng rất phức tạp. Phụ thuộc vào cách sắp xếp của từng vi điện cực riêng lẻ trong một vi điện cực mảng, hoặc phụ thuộc vào tốc độ quét thế.

Theo lý thuyết về sự khuếch tán ở vi điện cực mảng dạng đĩa thì khi chúng ta áp một thế vào bề mặt điện cực trong dung dịch tĩnh chứa cặp oxy hóa khử một electron đơn giản, một lớp khuếch tán được hình thành xung quanh mỗi vi điện cực đĩa riêng rẽ. Kích thước của lớp khuếch tán phụ thuộc vào các tham số như kích thước vi điện cực đĩa, tốc độ quét thế và hệ số khuếch tán của chất điện hoạt. Quan trọng hơn, hình dạng và độ lớn của đáp ứng dòng Von-Ampe phụ thuộc vào hai yếu tố: bán kính của vi điện cực riêng lẽ (r_0) so với bề dày lớp khuếch tán (δ) và bề dày của lớp khuếch tán so với khoảng cách từ tâm vi điện cực này đến tâm vi điện cực kế cận. Trên cơ sở đó có thể cho rằng vi điện cực mảng chế tạo ra có thể thuộc một trong bốn loại có phụ thuộc vào hai yếu tố nói trên, minh họa trong Hình 3.29.

Trong loại (1) bề dày lớp khuếch tán là nhỏ so với kích thước của vi điện cực, kết quả là sự khuếch tán phẳng chiếm ưu thế. Vì vậy, đường i-E chỉ đơn giản là đáp ứng điện cực lớn thu nhỏ lại. Giới hạn này tương ứng với tốc độ quét rất nhanh và các điện cực cách xa nhau. Trong loại (2) bề dày lớp khuếch tán lớn hơn kích thước vi điện cực, nhưng chưa đủ lớn để các lớp khuếch tán kế cận xen phủ lên nhau. Vi điện cực mảng được chế tạo theo loại này đường Von-Ampe có đặc tính trạng thái ổn định không phụ thuộc vào tốc độ quét thế. Trong loại (3) bề dày lớp khuếch tán lớn hơn khoảng cách từ tâm vi điện cực này đến tâm vi điện cực kế cận, dẫn đến có sự xen phủ của các lớp khuếch tán kế cận nhau, được xem là nguồn gốc của sự phụ thuộc vào tốc độ quét thế và đường Von-Ampe thường có dạng píc. Trong loại (4) bề dày lớp khuếch tán lớn hơn rất nhiều so với khoảng cách từ tâm vi điện cực này đến tâm vi điện cực kế cận, dẫn đến các lớp khuếch tán xen phủ dày đặc lên nhau và sự khuếch tán phẳng chiếm ưu thế [108].



Hình 3.29 Mô tả sự khuếch tán cầu ở vi điện cực mảng [92].

Khi khảo sát ảnh hưởng của tốc độ quét thế lên đặc tính Von-Ampe tuần hoàn của vi điện cực ViC1 và ViC2 trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM / KCl 0,5 M, đường Von-Ampe tuần hoàn thu được kết quả trên Hình 3.27a và Hình 3.27b.

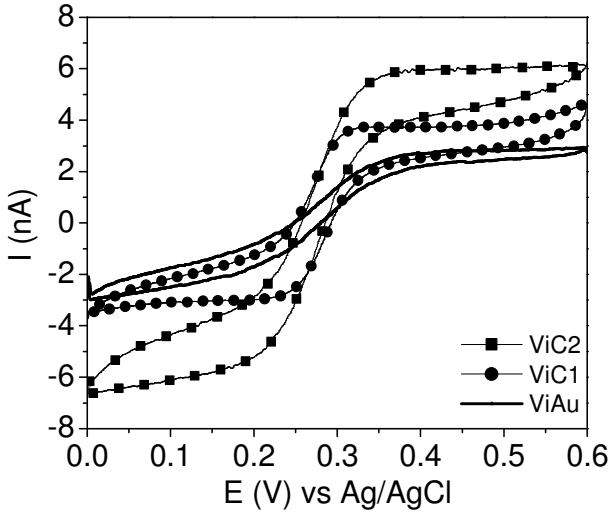
Các ứng xử điện hóa trên Hình 3.27a cho thấy, ở tốc độ quét thế 5 – 25 mV/s đường Von-Ampe tuần hoàn thu được có dạng hình chữ S nghiêng, biểu thị quá trình chuyển khối là sự khuếch tán cầu. Các giá trị dòng đo gần như không đổi, điều này cho thấy trong khoảng quét thế này dòng khuếch tán giới hạn đã đạt được trạng thái ổn định. Khi tăng tốc độ quét thế lên 50 mV/s, tuy dạng đường Von-Ampe tuần hoàn vẫn còn dạng hình chữ S nghiêng nhưng giá trị dòng đã bắt đầu tăng, cho thấy bắt đầu có sự tham gia của khuếch tán phẳng. Ở tốc độ quét 50-100 mV/s đường Von-Ampe thu được có dạng píc và giá trị dòng tăng lên khi tốc độ quét tăng, thể hiện giống như sự khuếch tán phẳng ở điện cực kích thước lớn. Điều đó có thể giải thích rằng, điện cực ViC1 được chế tạo bởi các sợi than xếp thành bó, nên bề dày lớp khuếch tán (δ) lớn hơn khoảng cách từ tâm vi điện cực này đến tâm vi điện cực kế cận dẫn đến có sự xen phủ của các lớp khuếch tán kế cận, nên đường Von-Ampe thường có dạng píc ở tốc độ quét thế cao, nói cách khác điện cực ViC1 có sự khuếch tán loại (3).

Đối với điện cực ViC2 (Hình 3.27b), hình dạng đường Von-Ampe tuần hoàn thu được có dạng chữ S vẫn được duy trì ở tốc độ quét cao 100 mV/s biểu thị quá trình chuyển khối là sự khuếch tán cầu. Điều này có thể giải thích rằng, do điện cực ViC2 được chế tạo theo dạng tổ hợp tuyến tính, khoảng cách giữa các sợi than đủ lớn để không xảy ra sự xen phủ giữa các lớp khhuếch tán, nên đường Von-Ampe có đặc tính trạng thái ổn định không phụ thuộc vào tốc độ quét thế, từ đó có thể khẳng định điện cực ViC2 có dạng khuếch tán loại (2).

Trong điều kiện lý tưởng, vi điện cực mảng gồm nhiều vi điện cực đơn riêng lẻ sẽ tạo ra dòng đo khuếch đại liên hệ với một vi điện cực đơn bởi thừa số m, ở đây m là số lượng vi điện cực trong mảng. Dòng ổn định của vi điện cực dạng mảng được tính theo công thức (2.2)

Hình 3.30 thể hiện sự so sánh tín hiệu CV của các vi điện cực trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ /$K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5 M ở cùng tốc độ quét 25 m V/s.

So sánh đường CV của các vi điện cực trên Hình 3.30 cho thấy, dòng thu được của điện cực ViC2 lớn hơn so với điện cực ViC1. Sự khác nhau đó có thể được giải thích do các nguyên nhân sau: Trong quá trình chế tạo điện cực khi các sợi than xếp thành bó thì các sợi nằm ở giữa tiếp xúc không tốt với dây dẫn làm cho dòng tổng thu được bị thiếu hụt. Còn khi xếp thành dãy thì các sợi than đều được tiếp xúc tốt với dây dẫn điện nên dòng tổng thu được lớn hơn. Ngoài ra, các sợi than xếp chồng lên nhau có thể bị đứt gãy trong quá trình đánh bóng làm cho số sợi than làm việc giảm đi.



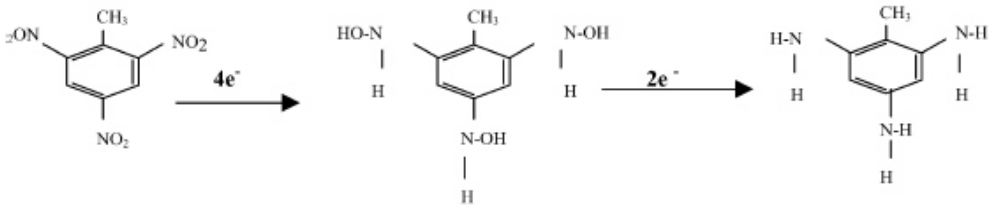
Hình 3.30 Phổ đồ CV của các vi điện cực trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ /$K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, KCl 0,5M ở tốc độ quét 25 mV/s.

Đối với vi điện cực vàng được chế tạo từ 1 sợi vàng đường kính 25 µm, nó được bảo toàn trong quá trình chế tạo, do vậy tín hiệu CV thu được tương đối ổn định (Hình 3.30). Ngoài ra, các vi điện cực vàng dễ chế tạo hơn vi điện cực sợi than, do vàng có tính dẻo ít bị đứt gãy trong quá trình chế tạo, còn vật liệu sợi than giòn dễ gãy trong quá trình chế tạo, do vậy vi điện cực sợi than khó chế tạo hơn nhiều so với vi điện cực vàng, đây cũng là nguyên nhân của việc chế tạo không thành công vi điện cực than 1 sợi.

Như vậy, từ các kết quả trên chúng tôi cho rằng các vi điện cực tự chế tạo đều tuân theo các quy luật điện hóa, đảm bảo được yếu tố cơ bản cần thiết cho một điện cực làm việc.

3.3.2 Khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các vi điện cực.

3.3.2.1 Khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trên các vi điện cực



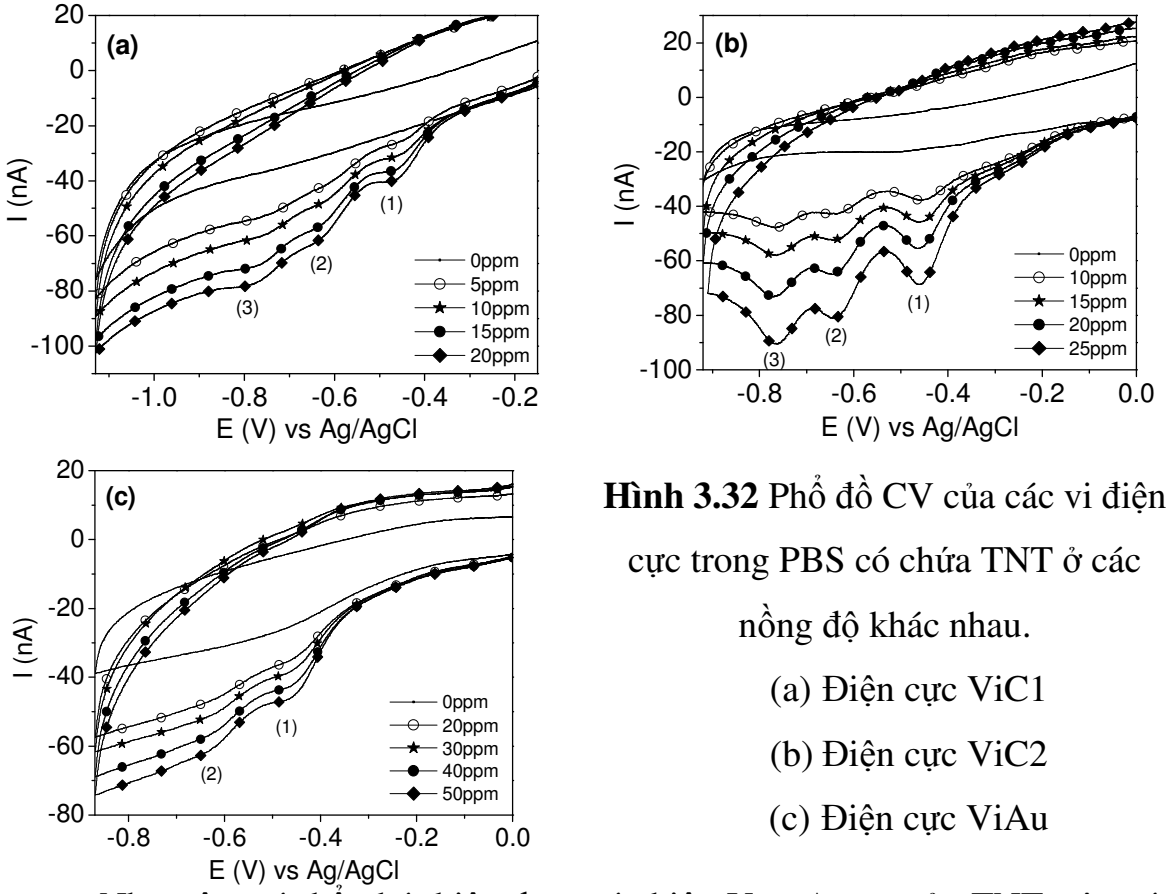
Hình 3.31 Cơ chế khử điện hóa nhóm nitro của TNT [12]

Quá trình khử các hợp chất thơm polynitro rất phức tạp, cơ chế phụ thuộc vào số lượng các nhóm nitro, vị trí tương đối của chúng và bản chất của nhóm thế khác trên vòng thơm, cũng như độ pH của môi trường. Thông thường, đồng phân m-NO_2 có hoặc không có nhóm thế alkyl đều bị khử lần lượt 4e của mỗi nhóm nitro, sau đó là khử một phần hoặc toàn bộ các nhóm hydroxylamine tạo ra, tùy thuộc vào độ pH của dung dịch, như thể hiện trong Hình 3.31, TNT bị khử trong cả dung dịch tĩnh hay khi được khuấy [12].

Để khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trên các vi điện cực, nghiên cứu được tiến hành bằng cách quét phổ CV của các vi điện cực trong dung dịch đệm phốt phát có chứa TNT. Kết quả được trình bày trên Hình 3.32.

Từ phổ đồ trên Hình 3.32 ta thấy, điện cực ViC1 và ViC2 xuất hiện ba píc tại thế -0,47 V; -0,63 V và -0,78 V, trong khi đó điện cực Au chỉ xuất hiện 2 píc tại thế -0,47 V và -0,63 V. Mỗi píc tương ứng với một phản ứng khử một nhóm nitro của TNT. Điều này phù hợp với các nghiên cứu của Xiaojuan Fu và các cộng sự trong [12]. Cũng theo nghiên cứu của các nhóm tác giả trong [12, 14, 15, 81] thì píc thứ nhất tại thế -0,47 V đặc trưng cho TNT mà các hợp chất nitro thơm khác không có và chiều cao píc tỉ lệ tốt nhất với nồng độ TNT trong dung dịch nên nó được lựa chọn để định lượng TNT có trong dung dịch [12, 14, 16]. Ngoài ra theo công bố của nhóm tác giả trong

[14], sự hòa tan của oxy trong dung dịch không có ảnh hưởng gì đến tín hiệu Von-Ampe của TNT vì nó nằm ngoài khoảng thì từ 0 V đến -1 V (so với Ag/AgCl).



Hình 3.32 Phổ đồ CV của các vi điện cực trong PBS có chứa TNT ở các nồng độ khác nhau.
(a) Điện cực ViC1
(b) Điện cực ViC2
(c) Điện cực ViAu

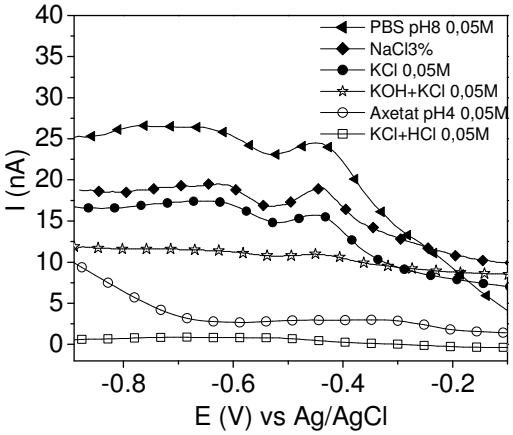
Như vậy, có thể phát hiện được tín hiệu Von-Ampe của TNT trên các vi điện cực với vị trí của thế đỉnh píc và cường độ dòng píc phụ thuộc vào vật liệu điện cực làm việc và điện cực so sánh và môi trường làm việc.

3.3.2.2 Khảo sát ảnh hưởng của dung dịch nền đến tín hiệu điện hóa của TNT trên vi điện cực

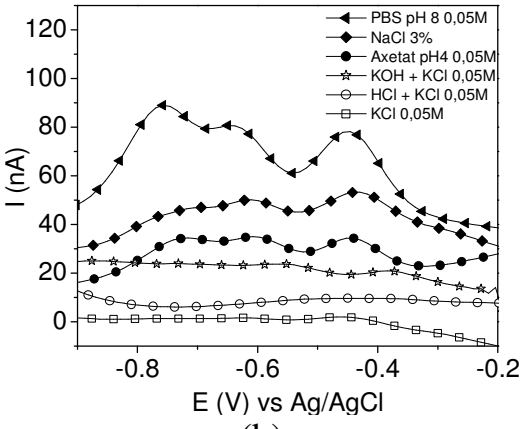
TNT là chất ít tan trong nước, độ tan TNT trong nước ở nhiệt độ thường khoảng 130 mg/l, vì vậy để đảm bảo TNT được hòa tan và phân bố đều trong dung dịch nghiên cứu, thì TNT thường được hòa tan trong các dung môi hữu cơ như cồn, axeton, axetonitrin …trước khi thêm vào dung dịch điện ly. TNT sau khi đưa vào dung dịch chất điện li phải có nồng độ đủ nhỏ (so với độ tan của TNT) để đảm bảo lượng TNT phân bố đều trong dung dịch.

Mặt khác, các dung dịch nền cũng ảnh hưởng rất lớn đến đáp ứng dòng của TNT trên các điện cực, vì vậy ảnh hưởng của dung dịch nền đến tín hiệu Von-Ampe của TNT cũng được tác giả khảo sát với các dung dịch nền được lựa chọn gồm:

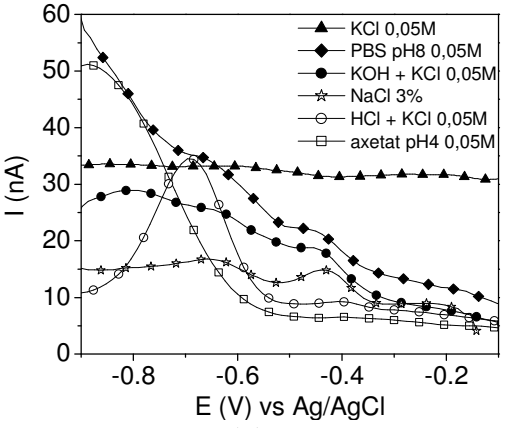
- Dung dịch KCl 0,05 M.
- Dung dịch KOH + KCl 0,05 M.
- Dung dịch HCl+KCl 0,05 M.
- Đệm axetat CH_3COOH + CH_3COONa 0,05 M.
- Đệm phốt phát (PBS) K_2HPO_4 + KH_2PO_4 0,05 M ở các pH khác nhau.
- Dung dịch NaCl 3 %.



(a)



(b)



(c)

Hình 3.33 Phổ đồ DPV của dung dịch TNT 30 ppm trên các vi điện cực trong các dung dịch nền khác nhau.

(a) Điện cực ViC1

(b) Điện cực ViC2

(c) Điện cực ViAu

Phép đo được thực hiện với nồng độ TNT là 30 ppm ở nhiệt độ phòng và áp suất không khí. Kết quả thu được thể hiện trên Hình 3.33.

Từ phổ đồ trên Hình 3.33 cho thấy, có sự khác biệt rất lớn về chiều cao píc giữa các dung dịch điện li khác nhau trên cùng một vi điện cực, tuy nhiên

trong các dung dịch có xuất hiện píc thì píc thứ nhất xuất hiện rõ nhất và nó được sử dụng để định lượng TNT. Mặt khác, trong số ba vi điện cực thì ViC2 thu được tín hiệu dòng của TNT trong hầu hết các dung dịch nền với cường độ khác nhau, trong khi đó với điện cực ViC1 không thu được tín hiệu của TNT trong dung dịch KCl + HCl và dung dịch đệm axêtat pH4 và điện cực ViAu chỉ thu được tín hiệu dòng trong dung dịch NaCl 3%; PBS và KCl +KOH.

Mật độ dòng của các vi điện cực trong các dung dịch nền khác nhau được tính từ chiều cao píc trên phổ đồ DPV thể hiện trong Bảng 3.12.

Bảng 3.12 Mật độ dòng trên các vi điện cực của dung dịch TNT trong các dung dịch điện ly khác nhau.

Dung dịch nền	**Mật độ dòng J ($\mu A/mm^2$)**		
	Điện cực ViC1	**Điện cực ViC2**	**Điện cực ViAu**
KCl	1,539	1,268	-
KCl + HCl	-	0,287	-
KCl +KOH	0,692	1,181	0,553
Axetat pH 4	-	3,204	-
PBS pH 7	**3,834**	**4,527**	3,886
NaCl 3%	1,582	2,391	**4,088**

Các số liệu trình bày trong Bảng 3.13 cho thấy đối với các vi điện cực sợi than (ViC1 và ViC2) thu được mật độ dòng cao nhất trong dung dịch PBS pH8, trong khi đó với vi điện vàng thì mật độ dòng cao nhất thu được trong dung dịch NaCl 3%, kết quả này tương đồng với kết quả thu được khi khảo sát trên các điện cực thường. Do đó, PBS sẽ được lựa chọn làm môi trường ly cho điện cực ViC1 và ViC2 và dung dịch NaCl 3% làm môi trường điện ly cho điện cực ViAu.

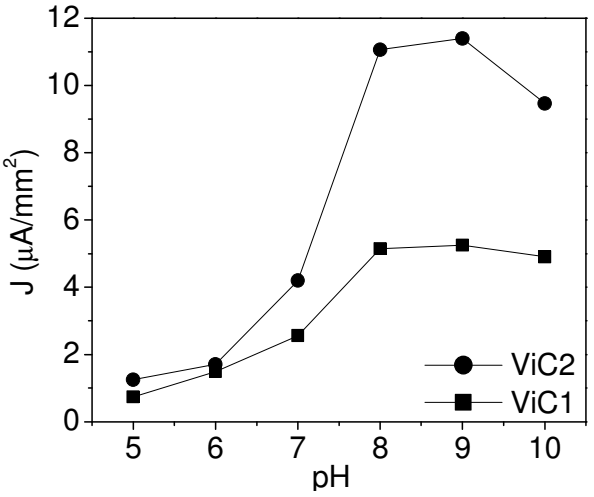
Mặt khác, PBS có dải pH rất rộng mà trong phản ứng khử nhóm NO_2 của TNT có sự tham gia của ion H^+, do đó độ pH của môi trường ảnh hưởng

đáng kể đến phản ứng điện cực [14]. Vì vậy, ảnh hưởng của pH của dung dịch điện li điện tín hiệu Von-Ampe của TNT cũng được khảo sát.

Nghiên cứu được thực hiện bằng cách quét phổ DPV của dung dịch TNT nồng độ 30ppm trên điện cực ViC1 và ViC2 trong PBS ở các giá trị pH = 5, 6, 7, 8, 9, 10. Kết quả thu được thể hiện trong Bảng 3.13

Bảng 3.13 Bảng giá trị mật độ dòng của dung dịch TNT 30ppm trên vi điện cực ViC1 và ViC2 trong PBS ở các pH khác nhau.

pH	Mật độ dòng J (µA/mm^2)	
	Điện cực ViC1	**Điện cực ViC2**
5	0,741	1,252
6	1,493	1,707
7	2,560	4,198
8	5,151	11,061
9	5,254	11,394
10	4,908	9,468



Hình 3.34 Sự phụ thuộc của mật độ dòng vào pH của dung dịch PBS trên điện cực ViC1 và ViC2.

Từ các số liệu trên Bảng 3.13 và Hình 3.34 cho thấy mật độ dòng tăng dần khi giá trị pH tăng từ 5 đến 8, sau đó tăng không đáng kể và giảm khi pH =10, sự khác biệt này thể hiện rất rõ ràng trên Hình 3.34 giữa 2 giá trị pH=7

và pH=8, kết quả này tương đồng với các điện cực chế tạo từ vật liệu cacbon khác.

Như vậy, PBS pH=8 là môi trường điện ly tốt nhất cho việc khảo sát tính chất điện hóa của dung dịch TNT đối với điện cực ViC1 và ViC2 nên nó được chọn làm dung dịch nền cho các nghiên cứu tiếp theo.

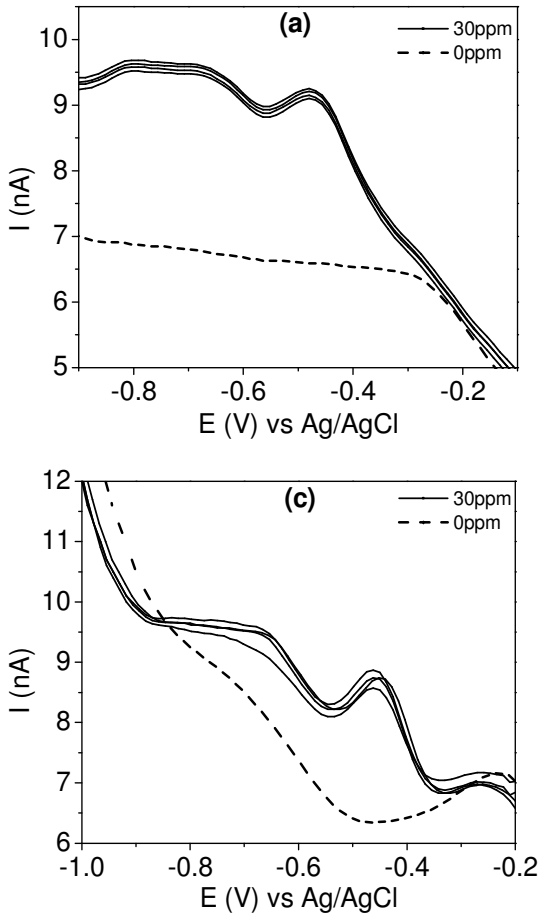
3.3.2.3 Khảo sát ảnh hưởng của sự khuếch tán TNT trong dung dịch trên vi điện cực.

Vi điện cực đĩa là dạng hình học được sử dụng rộng rãi nhất, nhưng biểu thức mô tả sự đáp ứng dòng của chúng lại phức tạp do bề mặt không đồng nhất [93]. Khi diện tích bề mặt giảm, các hiệu ứng biên tăng đáng kể: ngoài sự chuyển khối vuông góc với bề mặt điện cực, còn có sự chuyển khối song song với điện cực. Độ lớn của hiệu ứng biên phụ thuộc vào thời gian của phép đo và bán kính của điện cực [94]. Với các vi điện cực được khống chế bằng khuếch tán, mật độ dòng càng lớn khi bán kính vi điện cực càng nhỏ. Khi bề mặt điện cực càng nhỏ, thời gian tối thiểu để đạt trạng thái ổn định càng ngắn [92].

Để nghiên cứu ảnh hưởng của sự khuếch tán TNT trong dung dịch, phép đo được tiến hành đối với điện cực ViC1 và ViC2 trong PBS pH=8, điện cực ViAu trong dung dịch NaCl 3% với các chế độ đo đã chọn và nồng độ của TNT là 30ppm trong điều kiện có khuấy và không khuấy.

Kết quả thu được cho thấy rằng, không có sự khác biệt giữa hai trường hợp có khuấy và không khuấy, các vi điện cực đều cho tín hiệu ổn định, cường độ dòng xấp xỉ nhau (Hình 3.35). Điều này có thể giải thích rằng, trong trường hợp của quá trình khử, các electron sẽ được chuyển từ điện cực đến TNT để khử nhóm NO_2, nồng độ ở bề mặt điện cực bị thay đổi, tại đó có sự chuyển khối khuếch tán TNT từ trong lòng dung dịch đến bề mặt điện cực và các sản phẩm khử đi từ bề mặt điện cực vào dung dịch . Đối với các vi điện cực có diện tích bề mặt nhỏ hơn rất nhiều so với thể tích dung dịch điện ly, sự tiêu hao chất điện hoạt ở vùng sát với bề mặt điện cực là không đáng kể, kết

hợp với sự khuếch tán cầu làm cho bề mặt điện cực nhanh chóng đạt đến trạng thái ổn định [92], vì vậy trong điều kiện không khuấy tín hiệu Von-Ampe hầu như không thay đổi.



Hình 3.35 Phổ đồ DPV của các vi điện cực trong dung dịch TNT 30ppm trong điều kiện không khuấy.

(a) Điện cực ViC1

(b) Điện cực ViC2

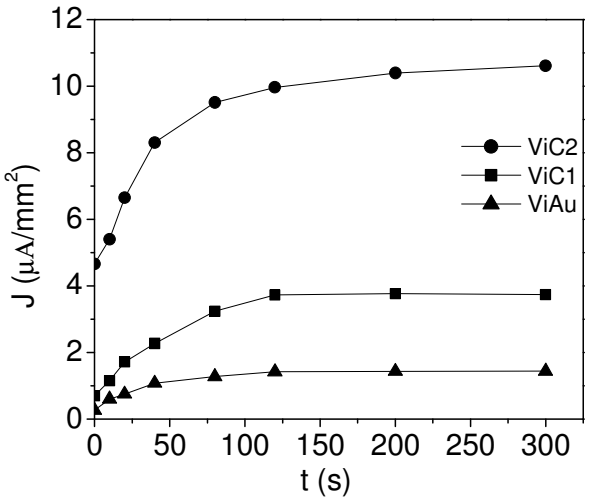
(c) Điện cực ViAu

Đây chính là một ưu điểm lớn của vi điện cực, điều này mở ra khả năng phát triển các thiết bị đo đạc ngoài hiện trường, lượng chất cần cho mỗi lần đo không nhiều và không cần khuấy, ít tiêu hao điện năng.

Như vậy, trong các nghiên cứu tiếp theo trên vi điện cực trong các phép đo không cần khuấy.

3.3.2.4 Khảo sát ảnh hưởng của sự hấp phụ TNT trên bề mặt vi điện cực.

Nghiên cứu được thực hiện bằng cách quét phổ DPV của dung dịch TNT với nồng độ 30 ppm. Thời gian hấp phụ lần lượt là: 0 s, 10 s, 20 s, 40 s, 80 s, 120 s, 200 s, 300 s tại thế 0 V so với điện cực Ag/AgCl [37, 38, 104]. Sau đó quét theo chiều catốt từ 0 đến -1,0 V kết quả thu được thể hiện trên Hình 3.36.



Hình 3.36 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng vào thời gian hấp phụ TNT trên các điện cực.

Hình 3.36 cho thấy sự thay đổi của mật độ dòng theo thời gian hấp phụ, có sự tương đồng đối với cả ba vi điện cực, chiều cao píc hấp phụ TNT tăng dần theo thời gian hấp phụ từ 0 đến 120 s sau đó đạt trạng thái bão hòa, lượng TNT hấp phụ trên bề mặt điện cực không tăng nữa. Kết quả này phù hợp với nhiều công bố trên thế giới, đồng thời cũng tuân theo đường đẳng nhiệt Langmuir [103] và lượng chất hấp phụ được tính bằng công thức (3.2).

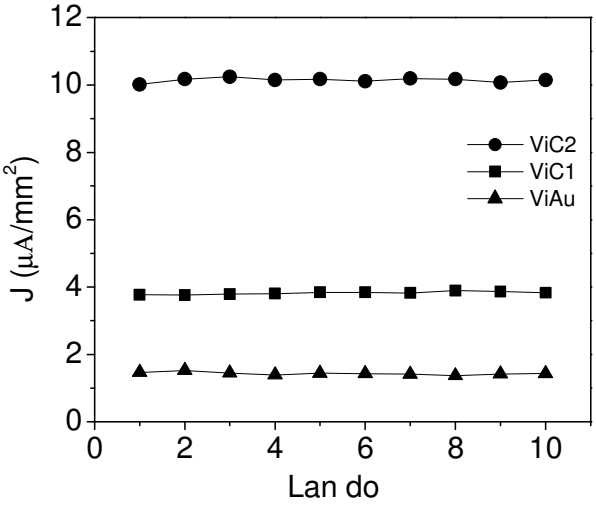
Như vậy, 120 s là thời gian được chọn để hấp phụ TNT trên bề mặt các vi điện cực trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.2.5 Khảo sát độ lặp lại của các vi điện cực

Độ lặp lại cho phép đánh giá mức độ ổn định và chính xác của phép đo, với các phép đo có nồng độ chất phân tích từ 10 mg/kg đến 100 mg/kg thì độ lệch chuẩn tương đối (RSD) tối đa cho phép là 5%.

Nghiên cứu được tiến hành đồng thời trên các vi điện cực sợi than và vi điện cực vàng với 10 lần đo ở nồng độ TNT là 30 ppm ở cùng điều kiện đã chọn. Kết quả được trình bày trên Hình 3.37.

Từ các số liệu thu được bằng phần mềm Minitab 16 tính được các thông số thống kê đặc trưng cho mức độ lặp lại của các vi điện cực (Bảng 3.14)



Hình 3.37 Độ lặp lại của các vi điện cực trong dung dịch TNT 30 ppm.

Bảng 3.14 Giá trị thống kê độ lặp lại của các vi điện cực.

Đại lượng	**Giá trị thống kê**		
	ViC1	**ViC2**	**ViAu**
Giá trị trung bình của J (µA/mm^2) (M)	3,824	10,145	1,434
Độ sai chuẩn (SE)	19,8.10^{-3}	30,4.10^{-3}	13,7.10^{-3}
Độ lệch chuẩn (SD)	62,7.10^{-3}	96,1.10^{-3}	43,4.10^{-3}
Phương sai (Variance)	3,9.10^{-3}	9,2.10^{-3}	1,9.10^{-3}
Độ lệch chuẩn tương đối (RSD)	1,09%	0,63%	3,03%

Các thông số trên Bảng 3.14 cho thấy, độ lệch chuẩn tương đối RSD của cả ba vi điện cực đều < 5%, trong đó điện cực ViC2 có độ lặp lại tốt nhất với RSD là 0,63% (nhỏ nhất trong tất cả các điện cực đã chế tạo). Điều này phù hợp với tính chất của vi điện cực; do diện tích bề mặt điện cực rất nhỏ, nên lượng TNT khuếch tán đến bề mặt luôn rất ổn định trong mỗi lần quét thế. Điều đó cho thấy các vi điện cực điều có độ nhạy ổn định tốt, các chất trong dung dịch phản ứng không làm thụ động hóa bề mặt điện cực [37].

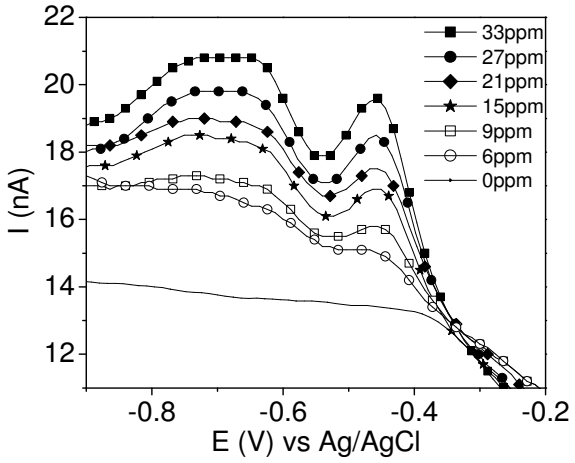
Mặt khác, độ lặp lại của các điện cực làm từ vật liệu than có độ ổn định tốt hơn so với điện cực vàng, điều này cũng xảy ra tương tự với các điện cực thường, hay nói cách khác vật liệu than cung cấp một bề mặt ổn định cho điện cực làm việc tốt hơn so với vật liệu vàng, vì vậy nó thích hợp cho các phép đo cần độ ổn định và độ chính xác cao.

3.3.2.6 Khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trong dung dịch ở điều kiện tối ưu trên vi điện cực.

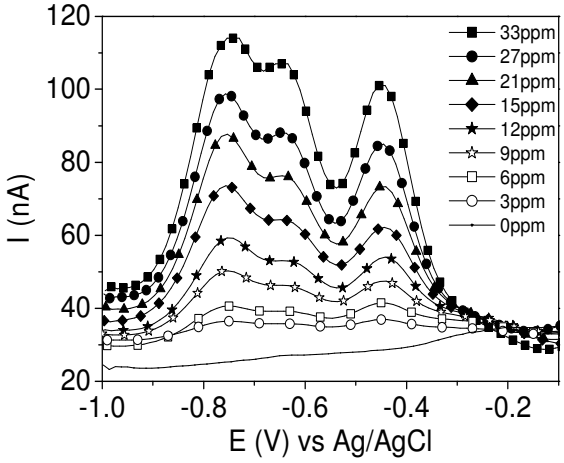
Từ các kết quả khảo sát trên vi điện cực, điều kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT được tổng hợp và trình bày trên Bảng 3.15.

Bảng 3.15 Các điều kiện tối ưu của quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các vi điện cực.

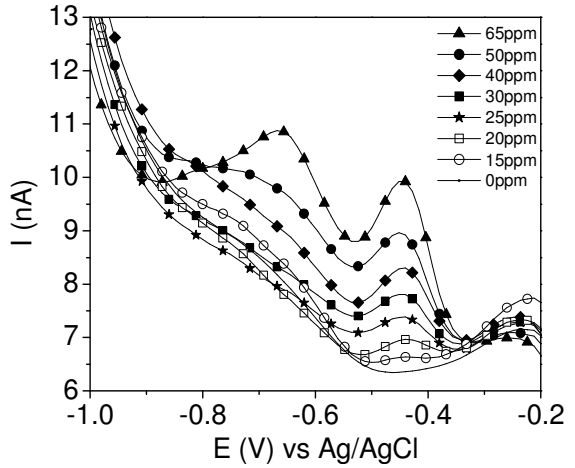
STT	Điện cực ViC1	Điện cực ViC2	Điện cực ViAu
Dung dịch điện ly	PBS pH=8		NaCl 3%
Thời gian hấp phụ (s)	120		
Khuấy	Không		



(a)



(b)



(c)

Hình 3.38 Phổ đồ DPV của các vi điện cực ở các nồng độ TNT khác nhau.

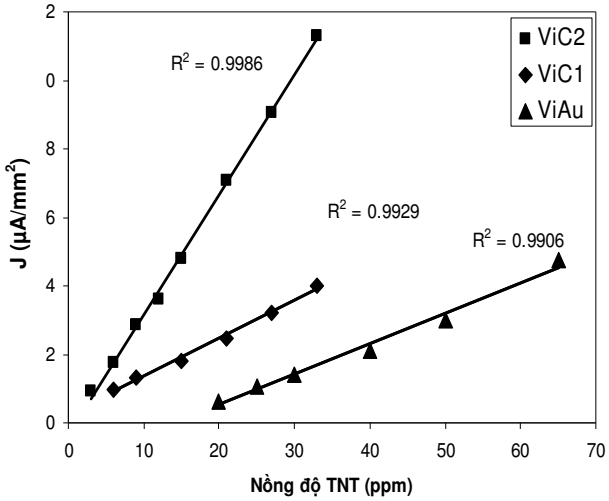
(a) Điện cực ViC1

(b) Điện cực ViC2

(c) Điện cực ViAu

Các kết quả hầu như tương đồng cho cả ba vi điện cực, chỉ có sự khác biệt ở các dung dịch nền sự dung trong phép đo. Đối với các vi điện cực than thì dung dịch nền tốt nhất là PBS, trong khi dung dịch NaCl 3% được lựa chọn làm dung dịch nền cho vi điện cực vàng, điều này cũng xảy ra tương tự như đối với các điện cực thường. Từ đó có khẳng định rằng, việc lựa chọn dung dịch nền phụ thuộc vào bản chất của vật liệu làm điện cực.

Ở các điều kiện tối ưu trên, sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ của TNT trên các vi điện cực được khảo sát. Kết quả được trình bày trên Hình 3.38, Hình 3.39 và Bảng 3.16.



Hình 3.39 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trên các vi điện cực.

Có thể quan sát thấy sự tăng tuyến tính chiều cao píc theo sự tăng dần nồng độ chất phân tích TNT qua phổ đồ DPV (đường Von-Ampe) của các vi điện cực trên Hình 3. 38, từ các phổ đồ đó ta xây dựng được các đường chuẩn tương ứng của các vi điện cực trên Hình 3.39. Các số liệu thống kê được tính toán từ đường chuẩn được trình bày trong Bảng 3.16.

Từ kết quả thu được ở trên Bảng 3.16 ta thấy:

Đối với điện cực ViC1: Mối quan hệ giữa mật độ dòng với nồng độ TNT trong điều kiện khảo sát tuyến tính trong một khoảng khá rộng từ 6 ppm đến 33 ppm, độ lặp lại tốt (RSD=1,09%), hệ số tương quan tương đối tốt đạt

99,29%. Giới hạn phát hiện tính toán từ các đường thực nghiệm của TNT trong các điều kiện đã tối ưu hóa trên vi điện cực than đạt 1,768 ppm. Các kết quả mở ra khả năng chế tạo sensor điện hóa để có thể xác định TNT ngay ngoài hiện trường.

Bảng 3.16 Bảng số liệu khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên các vi điện cực.

Kết quả khảo sát	Điện cực ViC1	Điện cực ViC2	Điện cực ViAu
Khoảng tuyến tính (ppm)	6 đến 33	3 đến 33	20 đến 65
Độ lặp lại (RSD)	1,09%	0,63%	3,03%
Hệ số tương quan (R^2)	99,29%	99,86%	99,06%
Phương trình hồi quy	y = 0,166x + 0,379	y = 0,349x – 0,328	y = 0,089x – 1,240
Giới hạn phát hiện (ppm)	1,768	1,071	5,843

Đối với điện cực ViC2: Mối quan hệ của nồng độ TNT và píc dòng tuyến tính trong khoảng từ 3 ppm đến 33 ppm, độ lặp lại tốt nhất trong các điện cực đã chế tạo, độ tương quan tương đối cao đạt 99,78%. Giới hạn phát hiện tính toán từ các đường thực nghiệm của TNT trong các điều kiện đã tối ưu hóa trên điện cực ViC2 đạt 1,071 ppm. Phù hợp các phép đo ngoài hiện trường hoặc đo trong môi trong có độ nhớt cao.

Đối với điện cực ViAu: Đường chuẩn xây dựng được (Hình 3.39) cho thấy nồng độ TNT trong điều kiện khảo sát tuyến tính trong khoảng từ 20 ppm đến 60 ppm, độ tương quan khá cao đạt 99,06%. Tuy nhiên, giới hạn phát hiện tính toán từ các đường thực nghiệm của TNT trong các điều kiện đã tối ưu hóa trên điện cực ViAu là khá cao so với trên vi điện cực than, vào khoảng 5,843 ppm.

Như vậy, các vi điện cực chế tạo từ vật liệu sợi cacbon cho kết quả tốt hơn so với điện cực chế tạo từ vật liệu sợi vàng và dạng tổ hợp tuyến cho kết quả tốt hơn tổ hợp ngẫu nhau.

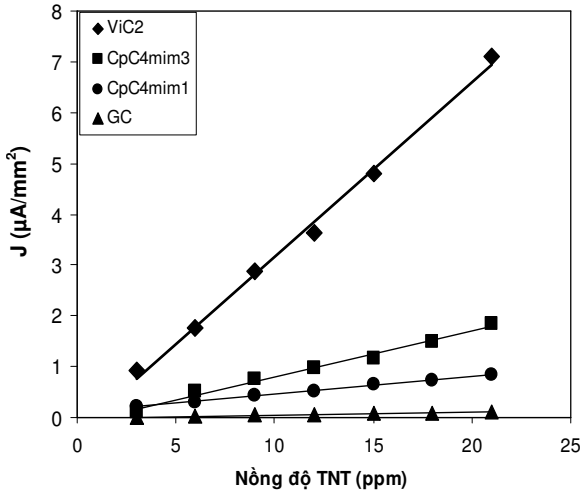
3.4 ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA TNT VÀ ỨNG DỤNG CHO VIỆC PHÁT HIỆN TNT

3.4.1 So sánh các điện cực chế tạo từ vật liệu cacbon

Từ các kết quả khảo sát ở trên, chúng tôi đưa ra bảng số liệu so sánh mật độ dòng thu được của dung dịch TNT 15ppm trên các điện cực khác nhau (Bảng 3.17).

Bảng 3.17 Mật độ dòng của dung dịch TNT 15ppm trong PBS pH=8 trên các điện cực từ vật liệu cacbon.

Điện cực	Mật độ dòng ($\mu A/mm^2$)			Trung bình của mật độ dòng ($\mu A/mm^2$)	Sai số chuẩn
	Lần 1	*lần 2*	*lần 3*		
GC	0,077	0,076	0,076	0,076	$2,69.10^{-4}$
CpC_4min1	0,705	0,641	0,634	0,660	$22,5.10^{-3}$
CpC_4min3	1,178	1,177	1,180	1,178	$8,75.10^{-4}$
CpTOMA2	0,667	0,637	0,708	0,670	$20,5.10^{-3}$
ViC2	**4,797**	**4,796**	**4,748**	**4,780**	**$16,1.10^{-3}$**



Hình 3.40 Đồ thị so sánh sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trên các vật liệu điện cực khác nhau.

Từ các kết quả thu được trên Bảng 3.17 và Hình 3.40 ta thấy, mật độ dòng thu được trên điện cực ViC2 lớn hơn rất nhiều so với các điện cực kích thước lớn.

Điều này được giải thích như sau: Theo [94, 98] khi kích thước điện cực giảm, sự khuếch tán phẳng chuyển dần sang khuếch tán cầu, chính sự khuếch

tán cầu đó làm tăng đáng kể tốc độ chuyển khối từ trong lòng dung dịch đến bề mặt điện cực và ngược lại. Vì thế mà các phần tử chất điện hoạt tính trên một đơn vị thời gian và diện tích đến điện cực nhiều hơn trường hợp khuếch tán phẳng thuần túy ở điện cực kích thước lớn. Kết quả là mật độ dòng theo điều kiện khuếch tán cầu trên vi điện cực cao hơn nhiều so với điện cực kích thước lớn theo điều kiện khuếch tán phẳng [92]. Như vậy, với các vi điện cực được khống chế bằng khuếch tán, mật độ dòng càng lớn khi bán kính vi điện cực càng nhỏ. Cụ thể trên Bảng 3.17 ta thấy, mật độ dòng ở nồng TNT 15 ppm của điện cực ViC2 gấp 4 lần điện cực CpC_4mim3 và gấp 63 lần điện cực GC. Kết quả của quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các vật liệu điện cực khác nhau được tổng kết trên Bảng 3.18.

Bảng 3.18 Kết quả khảo sát tính chất điện hóa của TNT trên các vật liệu điện cực khác nhau.

Các yếu tố khảo sát	**Điện cực CpC_4mim3**	**Điện cực GC**	**Điện cực ViC2**
Dung dịch điện ly	PBS pH=8		
Thời gian hấp phụ (s)	300	200	120
Khuấy	Có		**Không**
Khoảng tuyến tính của nồng độ TNT (ppm)	0,3 đến 21	3 đến 33	3 đến 33
Giới hạn phát hiện (ppm)	**0,0886**	0,68	1,07
Mật độ dòng tại nồng độ TNT 15ppm ($\mu A/mm^2$)	1,178	0,076	**4,780**

Từ kết quả thể hiện trên Bảng 3.18 có thể đưa ra một số đánh giá như sau:

- Ảnh hưởng của môi trường điện ly: Với những dung dịch điện ly đã khảo sát cho thấy, vật liệu cacbon thích hợp với môi trường điện ly PBS có môi trường kiềm, còn vật liệu vàng thích hợp trong dung dịch NaCl có môi trường trung tính.

- Ảnh hưởng của sự khuếch tán: Đối với các điện cực kích thước lớn cần phải khuấy trong quá trình đo để tăng tốc độ chuyển khối giúp bề mặt điện cực nhanh chóng đạt trang thái ổn định. Còn đối với các vi điện cực không cần khuấy trong quá trình đo, điều này phù hợp với tính chất của vi điện cực, tốc độ chuyển khối nhanh do sự khuếch tán cầu, không phụ thuộc vào sự đối lưu, có khả năng thực hiện các phép đo trong các dung dịch có điện trở cao do dòng đo rất nhỏ.
- Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ: Kích thước điện cực càng nhỏ thì thời gian hấp phụ TNT càng ngắn. Điều này được giải thích khi kích thước điện cực càng nhỏ thì sự chuyển khối trong dung dịch diễn ra càng nhanh do có sự chuyển từ khuếch tán phẳng sang khuếch tán cầu, do vậy khi kích thước điện cực càng nhỏ thì bề mặt điện cực càng nhanh chóng đạt trạng thái ổn định nên thời gian bão hòa TNT trên bề mặt điện cực càng ngắn.
- Khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện: Kết quả khảo sát cho thấy khoảng tuyến tính của các điện cực than tương đối giống nhau. Nhưng giới hạn định lượng thì khác nhau trong đó điện cực CpC_4mim có giới hạn định lượng nhỏ nhất, nhỏ hơn 10 lần so với điện cực ViC2 và 5 lần so với điện cực GC. Điều đó chứng tỏ điện cực CpC_4mim thích hợp cho các phép đo ở nồng độ thấp, nồng độ thấp nhất của TNT mà hệ thống phân tích còn cho tín hiệu phân tích có nghĩa so với tín hiệu của mẫu trắng hay tín hiệu nền (giới hạn phát hiện) là 0,0886ppm nhỏ hơn rất nhiều so với điện cực GC và ViC2.

Kết luận: Lựa chọn được ba điện cực tốt nhất ứng dụng cho các mục đích khác nhau đó là điện cực GC, điện cực CpC_4mim3 và điện cực ViC2.

Điện cực GC: Sử dụng cho các phép đo cần sự chính xác, độ lặp lại cao.

Điện cực CpC_4mim: Sử dụng cho các phép đo phát hiện TNT ở nồng độ thấp.

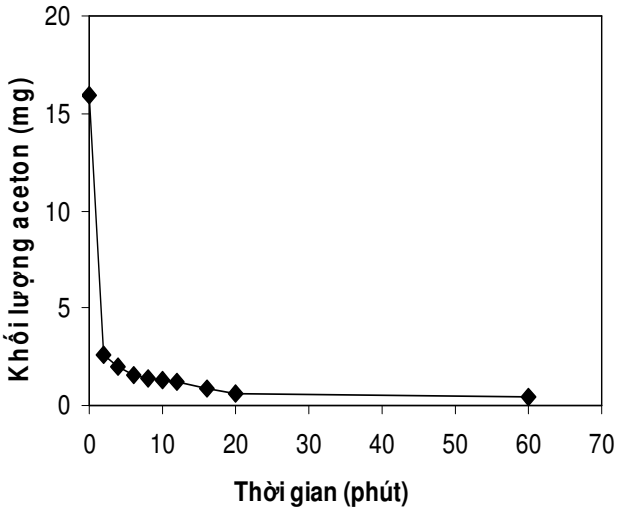
Điện cực ViC2: Sử dụng cho các phép đo trong dung dịch có độ nhớt cao hoặc dùng cho các thiết bị đo ngoài hiện trường.

3.4.2 Thử nghiệm phát hiện TNT trong chất lỏng ion.

Dựa trên cơ sở độ tan của TNT trong nước thấp trong khi chúng tan tốt trong IL, nghiên cứu được thực hiện với mục đích là tìm ra kỹ thuật để phân tích TNT trong môi trường nước được tốt hơn thông qua việc sử dụng IL kỵ nước để lôi kéo TNT từ pha nước sang pha IL, TNT được làm giàu trong IL.

3.4.2.1 Khảo sát thời gian bay hơi của aceton trong IL

Các phép đo trong môi trường IL được thực hiện với dung dịch chuẩn TNT 50 ppm pha trong axeton, do đó để đảm bảo quá trình đo không ảnh hưởng bởi sự có mặt của axeton trong dung dịch thì trước khi đo dung dịch TNT cần được loại bỏ hết axeton. Vì vậy, cần thiết phải khảo sát thời gian bay hơi của axeton khỏi IL trong quá trình nghiên cứu. Kết quả khảo sát thể hiện trên Hình 3.41.



Hình 3.41 Phụ thuộc của sự bay hơi aceton khỏi IL theo thời gian.

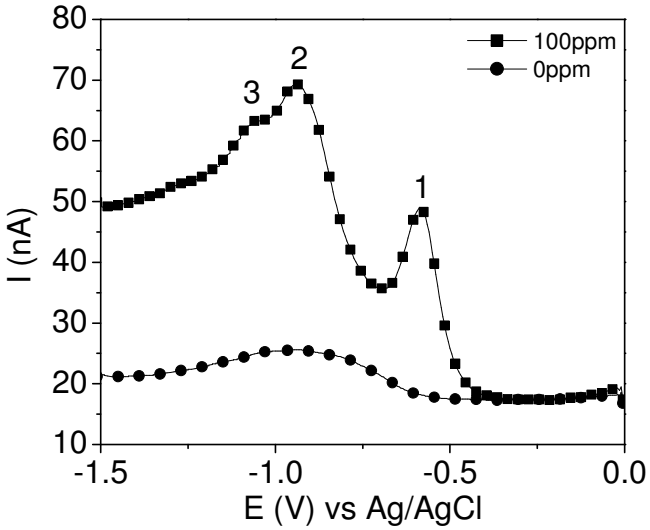
Kết quả trên Hình 3.41 cho thấy sau 2 phút phần lớn axeton đã bị bay hơi, sau đó quá trình bay hơi chậm lại và cơ bản kết thúc sau 60 phút.

Để quá trình bay hơi axeton nhanh và triệt để hơn, dung dịch đã được sục khí N_2 cho đến khi chúng bị loại bỏ hết khỏi dung dịch, kết quả khảo sát cho thấy rằng sau khi sục khí N_2 trong vòng 5 phút, lượng axeton chỉ còn lại

trong dung dịch là không đáng kể, vào khoảng 2% khối lượng ban đầu. Do đó, để hạn chế sự ảnh hưởng của axeton đến tín hiệu của TNT trong IL, dung dịch được sục khí N_2 trong vòng 5 phút trước khi đo.

3.4.2.2 Khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trên vi điện cực ViC2 trong môi trường chất lỏng ion

Để khảo sát tín hiệu Von-Ampe của TNT trong IL, nghiên cứu được thực hiện bằng cách quét phổ DPV của TNT trong chất lỏng ion Tributyl-(methoxylethyl) phosphonium bis (pentafluoroethansulfonyl) amide ($[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$) trong khoảng thế từ 0 V đến -1,5 V. Quét phổ DPV của chất lỏng ion để ghi lại đường nền, sau đó thêm dung dịch chuẩn TNT pha trong axeton để đạt ở nồng độ TNT là 100 ppm, sục khí N_2 5 phút để đuổi hết axeton và ghi lại phổ DPV của dung dịch IL có chứa TNT. Kết quả thể hiện trên Hình 3.42.



Hình 3.42 Tín hiệu DDP của TNT trong IL nồng độ.

Quan sát trên Hình 3.42 ta thấy, Phổ Von-Ampe DPV cho 3 píc tại các thế khoảng -0,6 V; -0,95 V và -1,07 V, trong đó píc tại thế khoảng -0,6 V xuất hiện rõ nhất. So sánh tín hiệu DPV của dung dịch TNT 100ppm với đường nền (chưa có TNT) chứng tỏ rằng đó là 3 píc khử 3 nhóm NO_2 của TNT, trong đó píc xuất hiện tại thế -0,6 V là rõ nhất và tỉ lệ tốt nhất với nồng độ của TNT và nó được sử dụng để phân tích định lượng TNT trong IL. Phổ đồ cũng

cho thấy thế xuất hiện píc thứ nhất của TNT trong chất lỏng ion bị dịch về phía âm 0,13 V hơn so với TNT trong dung môi nước, các píc thứ 2 và thứ 3 mờ hơn rất nhiều, điều này cũng có thể do độ nhớt của $[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$ cao, quá trình khuếch tán xảy ra chậm làm cản trở cho quá trình khử các bước tiếp theo của nhóm nitro.

3.4.2.3 Khảo sát ảnh hưởng của môi trường IL khác nhau đến tín hiệu Von-Ampe của TNT trên điện cực ViC2

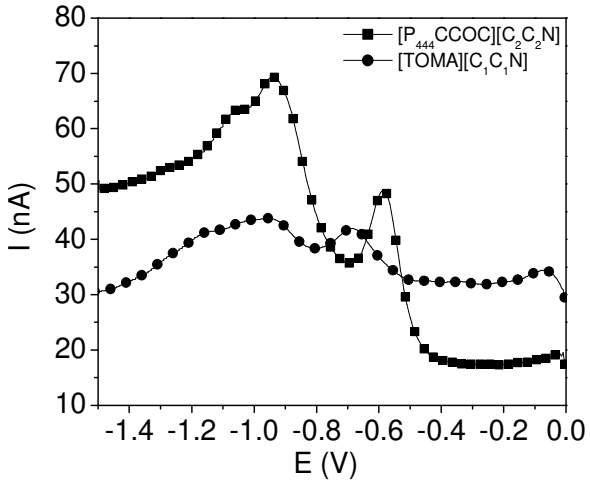
Trước khi thực hiện nghiên cứu này, tín hiệu Vomn-Ampe của TNT trong IL được khảo sát trong nhiều khoảng thế khác nhau: từ 0 V đến -1,5 V; từ 0 V đến -1 V; từ -0,2 V đến -1,2 V và từ -0,2 V đến -1,4 V. Kết quả cho thấy ở khoảng thế từ 0 V đến -1,5 V các píc xuất hiện rõ ràng nhất, vì vậy khoảng thế từ 0 V đến -1,5 V được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Dựa trên cơ sở các IL có thể tự điều chế trong phòng thí nghiệm, nghiên cứu được tiến hành đối với hai IL kỵ nước là $[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$ và $[TOMA][C_1C_1N]$. Để khảo sát ảnh hưởng của môi trường IL khác nhau đến tín hiệu Von-Ampe của TNT, phép đo được thực hiện ở cùng điều kiện với nồng độ TNT là 100 ppm (dùng dung dịch chuẩn TNT 50 ppm pha trong axeton) trong hai IL kỵ nước đã chọn. Kết quả thể hiện trên Hình 3.43.

Quan sát phổ đồ trên Hình 3.43 ta thấy trong cả hai IL đều xuất hiện các píc của TNT trong đó píc thứ nhất là rõ nhất, hai píc thứ 2 và 3 mờ hơn. Ngoài ra, khi quan sát tín hiệu TNT ở nồng độ thấp dưới 50 ppm với $[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$ các píc vẫn xuất hiện rõ ràng, trong khi với $[TOMA][C_1C_1N]$ các píc xuất hiện không rõ ràng và tín hiệu DPV rất nhiễu.

Kết hợp với bảng các số liệu giá trị mật độ dòng píc của dung dịch TNT 100 ppm trong các môi trường IL khác nhau (Bảng 3.19) cho thấy, TNT trong chất lỏng ion $[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$ thu được giá trị mật độ dòng píc lớn hơn so với TNT trong $[TOMA][C_1C_1N]$, do đó chất lỏng ion

$[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$ được chọn làm môi trường điện ly cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3.43 Phổ đồ DPV của TNT trong các IL kỵ nước trên điện cực ViC2.

Bảng 3.19 Giá trị mật độ dòng píc 100 ppm trong các IL kỵ nước trên điện cực ViC2.

IL	$[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$	$TOMAC_1C_1N$
Mật độ dòng ($\mu A/mm^2$)	31,870	12,301

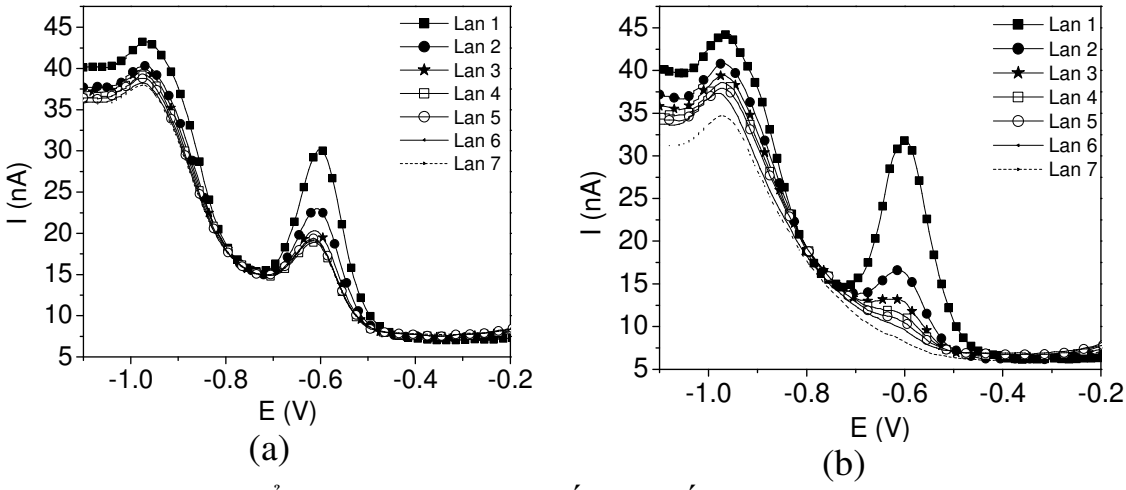
3.4.2.4 Khảo sát ảnh hưởng của sự khuếch tán TNT trong môi trường IL trên điện cực ViC2

Phép đo được thực hiện trong IL chứa TNT nồng độ 100ppm, sau 7 lần đo liên tiếp cho kết quả trên Hình 3.44.

Trong trường hợp không khuấy (Hình 3.44b) tín hiệu píc của TNT giảm dần đến lần quét thứ 6 thì hầu như không xuất hiện nữa, điều đó có thể giải thích là do IL có độ nhớt cao (170 mPa.s, tại 25^{o}C, trong khi độ nhớt của nước ở cùng nhiệt độ là 0,89 mPa.s) nên sau mỗi lần quét lượng TNT mất đi đáng kể, trong khi đó sự khuếch tán xảy ra rất chậm, do đó píc TNT xuất hiện mờ dần rồi mất hẳn.

Trong khi với trường hợp có khuấy (Hình 3.44a) thì tín hiệu píc giảm chậm hơn và sau 10 lần quét 3 píc của TNT vẫn xuất hiện, điều đó là do sự khuấy đã làm tăng tốc độ khuếch tán bù lại một phần lượng TNT đã mất, do đó píc vẫn xuất hiện nhưng chiều cao thấp hơn, càng về sau càng thấp. Điều

này rất khác biệt so với dung môi nước, trong dung môi nước thì sau 10 lần quét hầu như tín hiệu píc của TNT không thay đổi trên điện cực ViC2.

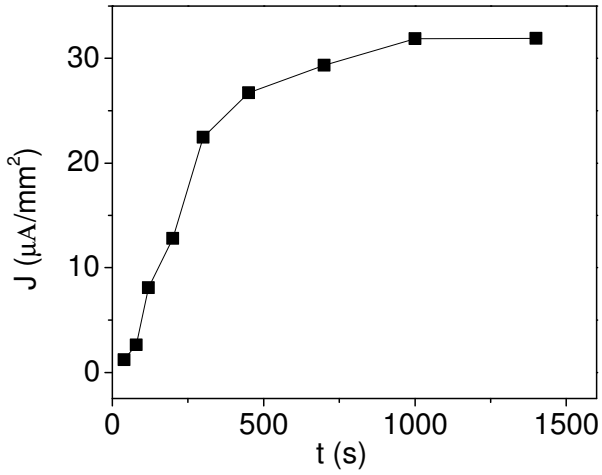


Hình 3.44 Ảnh hưởng của sự đối lưu đến tín hiệu DPV của TNT trong chất lỏng ion.

(a) Có khuấy (b) Không khuấy.

3.4.2.5 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ TNT trên điện cực ViC2 trong môi trường IL

Phép đo được thực hiện trong IL có chứa TNT với thời gian hấp phụ là: 40 s, 80 s, 120 s, 200 s, 300 s, 450 s, 700 s, 1000 s, 1400 s. Kết quả được trình bày trên Hình 3.45.



Hình 3.45 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng vào thời gian hấp phụ.

Kết quả Hình 3.45 cho thấy tín hiệu dòng píc thu được của TNT tăng dần khi thời gian hấp phụ tăng từ 0 s đến 1000 s, sau đó hầu như không tăng nữa. Điều đó có thể giải thích là do ở thời gian hấp phụ từ 1000 s trở lên thì

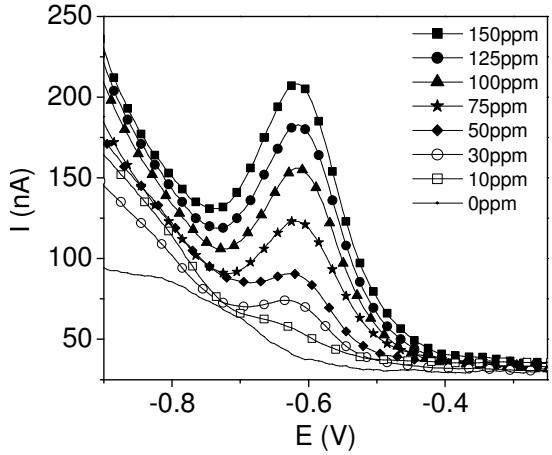
lượng TNT hấp phụ trên bề mặt điện cực là lớn nhất, khi tăng thời gian hấp phụ chiều cao của píc khử hầu như không tăng nữa. Do vậy, thời gian hấp phụ 1000 s được áp dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4.2.6 Khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trong môi trường IL ở điều kiện tối ưu.

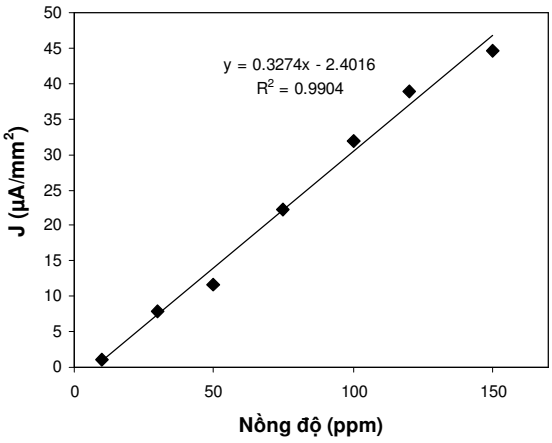
Từ các nghiên cứu trên chúng tôi tiến hành khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng píc khử vào nồng độ TNT trên điện cực ViC2 trong điều kiện tối ưu trình bày trong Bảng 3.20.

Bảng 3.20 Điều kiện tối ưu của quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT trong chất lỏng ion $[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$.

Các yếu tố khảo sát	Điện cực ViC2
Dung dịch điện ly	$[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$
Khoảng thế quét (V)	0 đến -1,5
Thời gian loại bỏ axeton (phút)	5
Thời gian hấp phụ (s)	1000
Khuấy	Có



Hình 3.46 Phổ đồ DPV của TNT trong IL trên điện cực ViC2 ở các nồng độ khác nhau.



Hình 3.47 Đồ thị sự phụ thuộc của mật độ dòng píc vào nồng độ TNT trong IL trên điện cực ViC2.

Hình 3.46 trình bày phổ đồ DPV của TNT trong IL tại các nồng độ khác nhau. Đường chuẩn trên Hình 3.47 và số liệu tương ứng trên Bảng 3.21

cho thấy mối quan hệ giữa mật độ dòng với nồng độ TNT trong điều kiện khảo sát tuyến tính trong một khoảng khá rộng 10 ppm đến 150 ppm với hệ số tương quan tương đối cao đạt 99,04%. Giới hạn phát hiện tính toán từ các đường thực nghiệm của TNT ở điều kiện đã tối ưu hóa trong môi trường chất lỏng ion $[P_{444}CCOC][C_2C_2N]$ đạt khoảng lớn hơn 3 ppm.

Bảng 3.21 Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nồng độ TNT trong môi trường chất lỏng ion.

Kết quả khảo sát	**Điện cực ViC2**
Khoảng tuyến tính (ppm)	10 đến 150
Phương trình hồi quy	y = 0,327x – 2,402
Hệ số tương quan (R^2)	99,04%
Giới hạn phát hiện (ppm)	3,217 ppm

Nghiên cứu này mở ra khả năng sử dụng IL kỵ nước làm chất chiết TNT từ trong nước và đất, nhằm hạn chế ảnh hưởng của các chất hòa tan trong nước (như các ion kim loại) đến quá trình khảo sát TNT trong các mẫu thực.

3.4.3 Thử nghiệm sử dụng điện cực biến tính trong phân tích mẫu thực

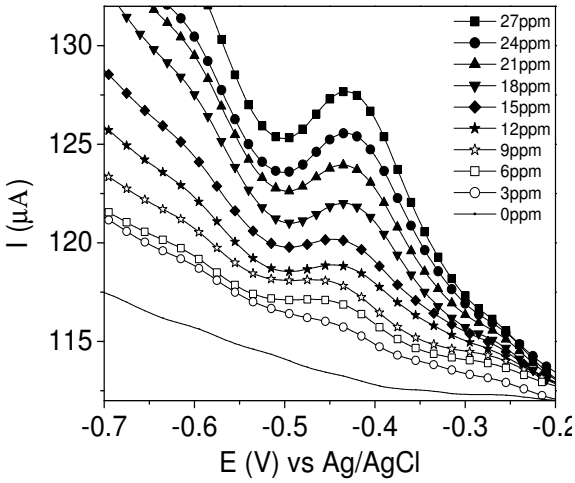
Việc nghiên cứu tính chất điện hóa của thuốc nổ TNT trên các vật liệu làm điện cực khác nhau rất quan trọng trong phân tích môi trường, ta có thể sử dụng các điện cực kết hợp với phương pháp Von-Ampe để phát hiện những lượng thuốc nổ rất nhỏ còn tồn dư trong đất, nước. Dựa vào việc nghiên cứu cơ chế và động học của các phản ứng oxy hóa khử của thuốc nổ trên bề mặt các vật liệu điện cực khác nhau, trong các dung môi khác nhau ta có thể tìm ra những điều kiện tối ưu cho việc phân tích thuốc nổ TNT bằng phương pháp điện hóa.

Để thử nghiệm sử dụng điện cực biến tính trong phân tích mẫu thực, nhóm tác giả đã thực hiện nghiên cứu trên mẫu nước Sông Hồng. Mẫu nước được lấy từ bãi sông Hồng thuộc địa phận Phường Nhật Tân, Tây Hồ, Hà Nội.

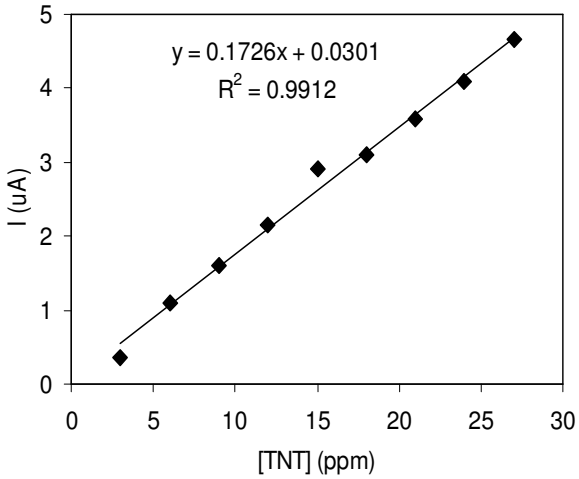
Mẫu nước được lấy, vận chuyển và bảo quản theo TCVN 4556 - 88, sau đó pha loãng với đệm PBS 0,2M pH=8 với tỉ lệ $V_{mẫu}$:$V_{PBS\ pH8}$ = 3:1 trước khi đo.

Từ các kết quả khảo sát trong luận án cho thấy điện cực CpC_4mim3 có tính ổn định tương đối cao, độ lặp lại tốt, dễ chế tạo và có giới hạn phát hiện TNT thấp nhất trong số các điện cực đã chế tạo, do đó nó được lựa chọn để phát hiện TNT trong mẫu nước Sông Hồng.

Bằng phương pháp thêm chuẩn, dung dịch gốc TNT được thêm dần vào dung dịch nền PBS pH= 8 chứa nước sông Hồng đến nồng độ mong đợi, đồng thời áp dụng các điều kiện khảo sát: đặt thời gian hấp phụ là 300 s tại thế 0 V trước khi quét và khuấy trong quá trình đo. Kết quả được trình bày trên Hình 3.48 và Hình 3.49.



Hình 3.48 Phổ đồ DPV của TNT trong nước sông Hồng có đệm PBS pH=8.



Hình 3.49 Đường thêm chuẩn của TNT trong nước sông Hồng ở các nồng độ khác nhau.

Quan sát trên Hình 3.48 và Hình 3.49 ta thấy, chiều cao píc khử của TNT trên phổ đồ tăng tuyến tính so với nồng độ TNT trong dung dịch, đường chuẩn thu được có độ tương quan khá cao đạt đến 99,03%. Từ đó tính được độ thu hồi xấp sỉ 101 % (Bảng 3.22). Điều đó cho thấy rằng, có thể sử dụng điện cực CpC_4mim3 để phát hiện TNT dưới mức cho phép 0,14 ppm trong nước (theo tiêu chuẩn của Mỹ) [6].

Bảng 3.22 Kết quả đo mẫu thực trên điện cực CpC_4mim3.

Nồng độ TNT thực (Ct) (ppm)	Nồng độ phân tích (Cpt) (ppm)		Giá trị trung bình của Cpt (ppm) ± Sai số chuẩn	Độ thu hồi(%) $\frac{Ct}{Cpt} x100\%$
6ppm	lần 1	5,656	5,984 ± 0,281	99,725%
	lần 2	6,542		
	lần 3	5,752		
9ppm	lần 1	9,434	9,210 ± 0,143	102,335%
	lần 2	9,253		
	lần 3	8,943		
12ppm	lần 1	12,221	12,396 ± 0,193	103,299%
	lần 2	12,185		
	lần 3	12,782		

KẾT LUẬN

1. Chế tạo thành công ba loại điện cực làm việc trên các vật liệu glassy cacbon, cacbon bột nhão, sợi cacbon và vàng nhằm ứng dụng trong nghiên cứu và phân tích điện hóa với các kích thước thông thường và kích thước micro. Trong đó nổi bật là điện cực cacbon bột nhão biến tính chất lỏng ion 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[C_4mim][BF_4]$) và vi điện cực sợi than tổ hợp tuyến tính.

2. Điều kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tính chất điện hóa của TNT là PBS với pH 8 đối với các điện cực cacbon, trong khi với điện cực vàng dung dịch điện ly thích hợp nhất là NaCl 3%. Píc khử của TNT thu được là -0,47 V so với điện cực Ag/AgCl.

- Thời gian hấp phụ để thu được tín hiệu dòng tốt nhất là 200 s đối với điện cực thường, 300 s đối với điện cực biến tính và 120 s đối với vi điện cực.
- Đối với vi điện cực không đòi hỏi phải khuấy trong quá trình điện phân, trong khi đó với các điện cực kích lớn điều đó là cần thiết.

3. Điện cực cacbon bột nhão biến tính bằng chất lỏng ion 1-Butyl-3-metylimidazolium tetrafluoroborate có tỉ lệ khối lượng cacbon bột nhão, parafin và chất lỏng ion tốt nhất là 80:10:10, giới hạn phát hiện TNT trong điều kiện khảo sát là 0,086ppm, khoảng tuyến tính đến 21ppm, độ chụm lặp lại tính theo RSD là 1,67%, mối quan hệ giữa mật độ dòng và nồng độ TNT trong dung dịch có hệ số tương quan tốt đến R=0,9974 và phép đo không có sai số hệ thống. Điện cực đã được sử dụng để phân tích TNT trong mẫu thực có thêm chuẩn TNT với độ thu hồi 101%.

4. Sử dụng vi điện cực sợi than tổ hợp tuyến tính để khảo sát các đặc tính điện hóa và ứng dụng phân tích lượng vết TNT bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ xung vi phân. Đường thêm chuẩn được thiết lập ở điều kiện tối ưu với độ tương quan tuyến tính tốt đạt 99,78%.

Giới hạn phát hiện tính toán từ các đường thực nghiệm của TNT trên vi điện cực than tổ hợp tuyến tính đạt 1,071 ppm mà không cần đuổi oxy và không cần khuấy trong quá trình điện phân, phù hợp các phép đo ngoài hiện trường hoặc đo trong môi trong có độ nhớt cao.

5. Đã thử nghiệm phát hiện TNT trên vi điện cực sợi than tổ hợp tuyến tính trong môi trường chất lỏng ion tributyl(2-methoxylethyl) phosphomium bis(pentafluoroethansulfonyl) amide với giới hạn phát hiện TNT là 3,217 ppm. Điều này mở ra cơ hội phân tích TNT trong môi trường nước được tốt hơn, bằng việc sử dụng chất lỏng ion kỵ nước để chiết TNT từ pha nước sang pha chất lỏng ion.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

[1] **Lê Thị Vinh Hạnh**, Vũ Thị Thu Hà, Lê Quốc Hùng, Chế tạo vi điện cực sợi than và ứng dụng khảo sát tính chất điện hóa của 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) trong các điều kiện khác nhau, *Tạp chí Khoa học và Kỹ thuật - Học viện Kỹ thuật Quân sự,* **2011**, *145*, 26-33.

[2] **Lê Thị Vinh Hạnh**, Vũ Thị Thu Hà, Lê Quốc Hùng, et al, Khảo sát ảnh hưởng của môi trường điện ly đến hoạt tính điện hóa của Trinitrotoluen trên vi điện cực sợi cacbon, *Tạp chí Hóa học,* **2012**, *50(1)*, 86-89.

[3] **Lê Thị Vinh Hạnh**, Lê Quốc Hùng, Vũ Thị Thu Hà, Tính chất điện hóa của 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) trong môi trường đệm photsphat trên vi điện cực sợi than tự chế tạo, *Tạp chí Phân tích Hóa lý Sinh,* **2012**, *17(3)*, 44 – 49.

[4] Nguyễn Thị Kim Ngân, **Lê Thị Vinh Hạnh**, Vũ Phúc Hoàng, et al, Ứng dụng hệ đo potentiostat bốn điện cực khảo sát điện trở màng mỏng chất lỏng ion, *Tạp chí Hóa học,* **2012**, *50(4B)*, 193-196.

[5] **Lê Thị Vinh Hạnh**, Nguyễn Thị Kim Ngân, Vũ Phúc Hoàng, et al, Khảo sát tính chất điện hóa của 2,4,6-Trinitrotoluen trên vi điện cực sợi than trong chất lỏng ion kỵ nước Tributyl-(2-methoxylethyl) phosphonium bis(pentafluoroethansulfonyl) Amide, *Tạp chí Hóa học,* **2012**, *50(4B)*, 181-185.

[6] **Le Thi Vinh Hanh**, Nguyen Hoang Anh, Le Quoc Hung, et al, Investigation of the electrochemical properties of 2,4,6-trinitrotoluen on ionic liquid modified carbon paste electrodes, *Vietnam Journal of Chemistry,* **2013**, *51(5A)*, 167-171.

[7] **Le Thi Vinh Hanh**, Nguyen Hoang Anh, Pham Thi Hai Yen, et al, Influence of ionic liquid in modified paste carbon electrode to voltametric signals of 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) in phosphate buffer solution, *Vietnam Journal of Chemistry,* **2014**, *52(2),* 138-142.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] X. Ceto´, A. M.O'Mahony, J. Wang et al, Simultaneous identification and quantification of nitro-containing explosives by advanced chemometric data treatment of cyclic voltammetry at screen-print edelectrodes, *Talanta,* **2013**, *107*, 270–276.

[2] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for 2,4,6-trinitrotoluene, *U.S.Department of health and human services - Public Health Service*, **1995**.

[3] Đoàn Thị Hải Lý, Nguyễn Phúc Thái, Hoàng Thị Lan Anh, Thực trạng môi trường và sự thâm nhiễm TNT vào cơ thể người lao động tại một kho bảo quản – sửa chữa vật liệu nổ, *Tạp chí y học thực hành,* **2009**, *2(92)*, 644-645.

[4] Phạm Thị Hải Yến, *Chế tạo sensor điện hóa để phân tích lượng vết thuốc nổ trinitrotoluen (TNT) trong môi trường nước*, Luận văn Thạc sĩ Hóa học, *Viện Hóa học - Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam*, **2010**, Hà Nội

[5] Phạm Mạnh Thảo, Phân hủy 2,4,6-TRINITROTOLUEN (TNT) trong chất thải rắn bằng sắt kim loại, *Tạp chí hóa học,* **2008**, *46(2)*, 217-223.

[6] Hoàng Thị Lan Anh, Nguyễn Phúc Thái, Xây dựng phương pháp định lượng Trinitrotoluen trong máu trên hệ thống sắc kí lỏng hiệu năng cao, *Tạp chí y học thực hành,* **2009**, *44(1)*, 641-642.

[7] F. Scholz, Electroanalytical Methods, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, **2010**, Germany.

[8] Nguyễn Liễu, *Nghiên cứu tác hại của chất nổ TNT đối với những người tiếp xúc với chúng trong thời gian dài*, Luận án Phó Tiến sĩ Y học, **1996**, Hà Nội.

[9] A. Üzer, Ş. Sağlam, et al Y. Tekdemir, Determination of nitroaromatic and nitramine type energetic materials in synthetic and real mixtures by cyclicvoltammetry, *Talanta,* **2013**, *115*, 768–778.

[10] Phạm Mạnh Thảo, Đỗ Ngọc Khuê, Phạm Kiên Cường, et al, Phân huỷ 2,4,6-trinitoluen (TNT) trong chất thải rắn bằng phương pháp vi sinh hai giai đoạn, *Tạp chí hóa học,* **2009**, *47(3)*, 327 - 332.

[11] Nguyễn Văn Chất, *Nghiên cứu ảnh hưởng của một số tác nhân oxi hóa tới tốc độ và hiệu suất phản ứng quang phân 2,4,6-trinitrotoluen và 2,4,6-trinitrorezocxin*, Luận án Tiến sĩ Hóa học, *Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự*, **2011**, Hà Nội

[12] X. Fu, R. F. Benson, J. Wang, et al, Remote underwater electrochemical sensing system for detecting explosive residues in the field, *Sensors and Actuators B,* **2005**, *106*, 296–301.

[13] A. Esteve-Nu'n~ez, A. Caballero, L. R. Juan, Biological Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene, *Microbiology and molecular biology reviews,* **2001**, *65(3)*, 335–352.

[14] J. Sanoit, E. Vanhove, P. Mailley, et al, Electrochemical diamond sensors for TNT detection in water, *Electrochimia Acta,* **2009**, *54(24)*, 5688-5693.

[15] D. James, Rodgers, N. J. Bunce, Electrochemical Treatment of 2,4,6-Trinitrotoluene and Related Compounds, *Environ. Sci. Technol,* **2001**, *35*, 406-410.

[16] J. Wang, Analytical Electrochemistry, *A John Wiley & Sons*, **2000**, Hoboken, New Jersey.

[17] A. J. Bednar, A. L. Russell, Th. Georgian, et al, Field-portable Gas Chromatograph Mass Spectrometer (GC-MS) Unit for Semi-volatile Compound Analysis in Groundwater, *Engineer Research and Development Center,* **2011**, *ERDC TR-11-11*.

[18] J. M. Perr, K. G. Furton, J. R. Almirall, Gas chromatography positive chemical ionization and tandem mass spectrometry for the analysis of organic high explosives, *Talanta,* **2005**, *67*, 430–436.

[19] K. E. Gregory, R. R. Kunz, D. E. Hardy, et al, Quantitative Comparison of Trace Organonitrate Explosives Detection by GC–MS and GC–ECD2 Methods with Emphasis on Sensitivity, *Journal of Chromatographic Science,* **2011**, *49(1)*, 1-7.

[20] M. E. Walsh, Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector, *Talanta,* **2001**, *54*, 427–438.

[21] M. Kirchner, E. Matisová, S. Hrouzková, et al, Fast GC and GC-MS analysis of explosives, *Petroleum & Coal,* **2007**, *49(2)*, 72-79.

[22] J. Beˇcanová, Zdenˇek Friedl, Zdenˇek ˇSimek, Identification and determination of trinitrotoluenes and their degradation products using liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry,* **2010**, *291*, 133–139.

[23] R. G. Kuperman, R. T. Checkai, M. Simini and et al, Soil properties afect the toxicities of TNT and RDX to the enchytraeid worm, enchytraeus scrypticus., *Environ Toxicol Chem,* **2013**, *Accepted 12 August 2013*.

[24] A. M. Jaramillo, Th. A. Douglas, M. E. Walsh et al, Dissolution and sorption of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) residues from detonated mineral surfaces, *Chemosphere,* **2011**, *84*, 1058–1065.

[25] E. Erçağ, A. Üzer, R. Apak, Selective spectrophotometric determination of TNT using a dicyclohexylamine-based colorimetric sensor, *Talanta,* **2009**, *78(3)*, 772–780.

[26] A. Choodum, P. Kanatharana, W. Wongniramaikul, et al, Rapid quantitative colourimetric tests for trinitrotoluene (TNT) in soil, *Forensic Science International,* **2012**, *222*, 340–345.

[27] J. Feng, Y. Li, M. Yang, Conjugated polymer-grafted silica nanoparticles for the sensitive detection of TNT, *Sensors and Actuators B: Chemical,* **2010**, *145(1)*, 438–443.

[28] C. Carrillo-Carrión, B. M. Simonet, M. Valcárcel, Determination of TNT explosive based on its selectively interaction with creatinine-capped CdSe/ZnS quantum dots, *Analytica Chimica Acta,* **2013**, *792*, 93–100.

[29] M. Liu, W. Chen, Graphene nanosheets supported Agnanoparticles for ultrasensitive detection of TNT by surface enhanced Raman spectroscopy, *Biosensors and Bioelectronics,* **2013**, *46*, 68–73.

[30] Y. Ma, Sh. Huang, L. Wang, Multifunctional inorganic–organic hybrid nanospheres for rapid and selective luminescence detection of TNT in mixed nitroaromatics via magnetic separation, *Talanta,* **2013**, *116*, 535–540.

[31] N. P. Saravanan, S. Venugopalan, N. Senthilkumar, et al, Voltammetric determination of nitroaromatic and nitramine explosives contamination in soil, *Talanta,* **2006**, *69*, 656–662.

[32] K. Sablok, V. Bhalla, P. Sharma et al, Amine functionalized graphene oxide/CNT nanocomposite for ultrasensitive electrochemical detection of trinitrotoluene, *Journal of Hazardous Materials,* **2013**, *248– 249*, 322– 328.

[33] D. Nie, D. Jiang, D. Zhang et al, Two-dimensional molecular imprinting approach for the electrochemical detection of trinitrotoluene, *Sensors and Actuators B: Chemical,* **2011**, *156(1)*, 43–49.

[34] M. Pesavento, G. D'Agostino, G. Alberti, et al, Voltammetric platform for detection of 2,4,6-trinitrotoluene based on a molecularly imprinted polymer, *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* **2013**, *405(11)*, 3559-3570.

[35] Sh. M. Tan, Ch. K. Chua, M. Pumera, Graphenes prepared from multi-walled carbon nanotubes and stacked graphene nanofibers for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater, *Analyst,* **2013**, *138*, 1700–1704.

[36] J.S. Caygill, S.D. Collyer, J. L. Holmes et al, Disposable screen-printed sensors for the electrochemical detection of TNT and DNT., *Analyst,* **2013**, *138(1)*, 346-352.

[37] J. Wang, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace levels of 2,4,6-trinitrotoluene, *Electrochemistry Communications,* **2004**, *6*, 176–179.

[38] J. Zang, Ch. X. Guoa, F. Hu, Electrochemical detection of ultratrace nitroaromatic explosives using ordered mesoporous carbon, *Analytica Chimica Acta,* **2011**, *683*, 187–191.

[39] Sh. Guo, D. Wen, Y. Zhai, et al, Ionic liquid–graphene hybrid nanosheets as an enhanced material for electrochemical determination of trinitrotoluene, *Biosensors and Bioelectronics,* **2011**, *26*, 3475–3481.

[40] J. Wang, G. Liu, H. Wu, et al, Sensitive electrochemical immunoassay for 2,4,6-trinitrotoluene based on functionalized silica nanoparticle labels, *Anal. Chim. Acta,* **2008**, *610*, 112-118.

[41] G. Shi, Y. Qu, Y. Zhai, et al, {MSU/PDDA}n LBL assembled modified sensor for electrochemical detection of ultratrace explosive nitroaromatic compounds, *Electrochemistry Communications,* **2007**, *9*, 1719–1724.

[42] K.C. Honeychurch, J.P. Hart, P.R.J. Pritchard, et al, Development of an electrochemical assay for 2,6-dinitrotoluene, based on a screen-printed carbon electrode, and its potential application in bioanalysis, occupational and public health, *Biosensors and Bioelectronics,* **2003**, *19*, 305-312.

[43] R. Wen, Zhang H., Yan C.J., et al, TNT adsorption on Au(111): electrochemistry and adlayer structure, *Chem. Commun,* **2008**, 1877–1879.

[44] I. Tredici, D. Merli, F. Zavarise et al, a-Cyclodextrins chemically modified gold electrode for the determination of nitroaromatic compounds, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* **2010**, *645*, 22–27.

[45] J. K. Cooper, Ch. D. Grant, and J. Z. Zhang, Experimental and TD-DFT Study of Optical Absorption of Six Explosive Molecules: RDX, HMX, PETN, TNT, TATP, and HMTD, *J. Phys. Chem,* **2013**, *117*, 6043−6051.

[46] M. Opallo, A. Lesniewski, A review on electrodes modified with ionic liquids, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* **2011**, *656*, 2–16.

[47] M. Opallo, A. Lesniewski, J. Niedziolk, et al, Ion Transfer Processes at Ionic Liquid Modified Electrodes, *Review of Polarography,* **2008**, *54(1)*.

[48] M. J.A. Shiddiky, A. A.J. Torriero, Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems, *Biosensors and Bioelectronics,* **2011**, *26*, 1775–1787.

[49] D. S. Silvester, Recent Advances in the use of Ionic Liquids for Electrochemical Sensing, *Analyst,* **2011**, *136(23)*, 4871-4882.

[50] T. Tavana, M. A. Khalilzadeh, H. K. Maleh, et al, Sensitive voltammetric determination of epinephrine in the presence of acetaminophen at a novel ionic liquid modified carbon nanotubes paste electrode, *Journal of Molecular Liquids,* **2012**, *168*, 69–74.

[51] S. F. Wang, H. Y. Xiong, Q. X. Zeng, Design of carbon paste biosensors based on the mixture of ionic liquid and paraffin oil as a binder for high performance and stabilization, *Electrochemistry Communications,* **2007**, *9*, 807–812.

[52] D. Wei, A. Ivaska, Applications of ionic liquids in electrochemical sensors, *analytica chimica acta,* **2008**, *607*, 126–135.

[53] D. Rooney, J. Jacquemin, RL. Gardas, Thermophysical Properties of Ionic Liquids, *SPRINGER-VERLAG BERLIN*, **2009**, GERMANY.

[54] M.r.m. Anouti, et al, Synthesis and Characterization of New Pyrrolidinium Based Protic Ionic Liquids. Good and Superionic Liquids., *J.Phys.Chem,* **2009**, *112*, 13335-13343.

[55] C. Zhao, et al, Electrochemistry of Room Temperature Protic Ionic Liquids., *J.Phys.Chem,* **2008**, *112*, 6923-6936.

[56] H. Liu, Y. Liu, J. Li, Ionic liquids in surface electrochemistry, *Physical Chemistry,* **2010**, *12*, 1685–1697.

[57] K. E. Johnson, What's an Ionic Liquid, *Spring*, **2007**, USA.

[58] C. B. Marisa, G. E. Russell, G. C. Richard, Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry, *ChemPhysChem,* **2004**, *5*, 1106-1120.

[59] Y. Li, X. Liu, X. Zeng, et al, Simultaneous determination of ultra-trace lead and cadmium at a hydroxyapatite-modified carbon ionic liquid electrode by square-wave stripping voltammetry, *Sensors and Actuators B: Chemical,* **2009**, *139(2)*, 604-610.

[60] Y. Sun, et al, Simultaneous determination of dopamine and serotonin using a carbon nanotubes-ionic liquid gel modified glassy carbon electrode, *Microchim Acta,* **2009**, *165*, 373-379.

[61] P. Zhuangying, et al, Preparation of Hydroxyapatite/Ionic Liquid Composite Film Modified Electrode and Its Application to the Highly Selective Determination of Trace Cadmium in Water, *Acata chimica sinica,* **2009**, *67(23)*, 2721-2726.

[62] M. Shamsipura, et al, Room-temperature ionic liquids as electrolytes in electroanalytical determination of traces of 2-furaldehyde from oil and

related wastewaters from refining processes, *Talanta,* **2010**, *81(1-2)*, 109-115.

[63] J. Ping, et al, Evaluation of Trace Heavy Metal Levels in Soil Samples Using an Ionic Liquid Modified Carbon Paste Electrode, *J.Agric.Food Chem,* **2011**, *59*, 4418-4423.

[64] J. Zhu, et al, Applications of hydrophobic room temperature ionic liquids in ion-selective optodes, *Sensors and Actuators B-Chemical,* **2011**, *159*, 256-260.

[65] T. Kakiuchi, T. Yoshimatsu, N. Nishi, New Class of Ag/AgCl Electrodes Based on Hydrophobic Ionic Liquid Saturated with AgCl, *Anal. Chem,* **2007**, *79*, 7187-7191.

[66] T. Ohtani, N. Nishi, T. Kakiuchi, Differential pulse stripping voltammetry of moderately hydrophobic ions based on hydrophobic ionic liquid membranes supported on the Ag/AgCl electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* **2011**, *656(1-2)*, 102-105.

[67] H. Sakaida, Y. Kitazumi, T. Kakiuchi, Ionic liquid salt bridge based on tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide for stable liquid junction potentials in highly diluted aqueous electrolyte solutions, *Talanta,* **2010**, *83*, 663-666.

[68] E. Bakker, Electrochemical Sensors, *Anal. Chem,* **2004**, *76*, 3285-3298.

[69] M. Arvand, P. Fallahi, Voltammetric determination of rivastigmine in pharmaceutical andbiological samples using molecularly imprinted polymer modifiedcarbon paste electrode, *Sensors and Actuators B,* **2013**, *188*, 797– 805.

[70] J. Heinze, Ultramicroelectrodes in Electrochemistry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,* **1993**, *32*, 1268-1288.

[71] Lê Quốc Hùng, và cộng sự, Những kết quả nghiên cứu ban đầu trong việc chế tạo vi điện cực sợi than (carbon fiber) để phân tích kim loại

nặng trong môi trường nước, *Tuyển tập báo cáo hội nghị khoa học,* **2006**, *209*.

[72] Vũ Thị Thu Hà, Vũ Ngọc Thủy, Lê Quốc Hùng, Vi điện cực: chế tạo và khảo sát tính chất điện hóa của chúng, *Tạp chí phân tích lý hóa sinh,* **2006**, *11(3B)*, 37 – 40.

[73] Vũ Thị Thu Hà, Phạm Hồng Phong, Vũ Ngọc Thủy, et al, Vi điện cực trong phân tích điện hóa và ăn mòn kim loại, *Tuyển tập các công trình khoa học hội nghị toàn quốc lần thứ 2 "Ăn mòn và bảo vệ kim loại với hội nhập kinh tế" Đà Nẵng,* **2007**, 269-276.

[74] E. Munoz, S. Palmero, M. Angeles et al, A continuous flow system design for simultaneous determination of heavy metals in river water sample, *Talanta,* **2002**, *57*, 985 – 992.

[75] F. Ribeiro, et al, Voltammetric Studies on the Electrochemical Determination of Methylmercury in Chloride Medium at Carbon Microelectrodes, *Analytica Chimia Acta,* **2006**, *579*, 227-234.

[76] X. Xie, et al, Development of an Ultramicroelectrode Arrays (UMEAs) Sensor for Trace Heavy Metal Masurement in Water, *Sensors and Actuators B,* **2004**, *97*, 168-173.

[77] J. Wang, F. Lu, D. MacDonald, et al, Screen-printed voltammetric sensor for TNT, *Talanta,* **1998**, *46*, 1405–1412.

[78] J. Wang, S. Thongngamdee, On-line electrochemical monitoring of (TNT) 2,4,6-trinitrotoluene in natural waters, *Analytica Chimica,* **2003**, *Acta 485*, 139–144.

[79] J. X. Feng, B. Michael, R. Kenneth, et al, Electrochemical pretreatment of carbon fibers for in vivo electrochemistry: effects on sensitivity and response time, *Anal. Chem,* **1987**, *59*, 1863-1867.

[80] J. Millar, C.W.A Lelling, Improved methods for construction of carbon fiber electrodes for extracellular spike recording, *Journal of Neuroscience Methods,* **2001**, *110*, 1-8.

[81] J. Wang, R. K. Bhada, J. Lu, et al, Remote electrochemical sensor for monitoring TNT in natural waters, *Analytica Chimica Acta,* **1998**, *361*, 85-91.

[82] S. Hrapovic, E. Majid, Y. Liu et al, Metallic nanoparticle–carbon nanotubes composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds, *Anal. Chem,* **2006**, *78(15)*, 5504-5512.

[83] H.-X. Zhang, J.-S. Hu, C.-J. Yan et al, Functionalized carbon nanotubes as sensitive materials for electrochemical detection of ultra-trace 2,4,6-trinitrotoluene., *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **2006**, *8*, 3567-3572.

[84] L. Tang, H. Feng, J. Cheng, et al, Uniform and rich-wrinkled electrophoretic deposited graphene film: a robust electrochemical platform for TNT sensing, *Chem. Commun.,* **2010**, *46(32)*, 5882-5884.

[85] S. Guo, D. Wen, Y. Zhai et al, Platinum nanoparticle ensemble-on-graphene hybrid nanosheet: one-pot, rapid synthesis, and used as new electrode material for electrochemical sensing, *Acs Nano,* **2010**, *4(7)*, 3959-3968.

[86] C. X. Guo, Z. S. Lu, Y. Lei and C. M. Li, Ionic liquid-graphene composite for ultratrace explosive trinitrotoluene detection, *Electrochem. Commun,* **2010**, *12*, 1237-1240.

[87] M. S. Goh, M. Pumera, Graphene-based electrochemical sensor for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater: the comparison of single-, few-, and multilayer graphene nanoribbons and graphite microparticles, *Anal Bioanal Chem,* **2011**, *399*, 127-131.

[88] R. S. Kelly, Analytical Electrochemistry: The Basic Concepts, *Analytical Sciences Digital Library*, **2009**, USA.

[89] R. G. Bozic, A. C.West, R. Levicky, Square wave voltammetric detection of 2,4,6-trinitrotoluene and 2,4-dinitrotoluene on a gold

electrode modified with self-assembled monolayers, *Sensors and Actuators B,* **2008**, *133*, 509–515.

[90] H.E. Zittel, Miller F.J., A Glassy-Carbon Electrode for Voltammetry, *Anal. Chem.,* **1965**, *37 (2)*, 200–203.

[91] M. Gross, J. Jordan, Votametry at glassy carbon electrodes, *Pure & Appi. Chem.,* **1984**, *56(8)*, 095—1129.

[92] Phan Thị Ngọc Mai, *Nghiên cứu chế tạo các vi điện cực và ứng dụng chúng trong nghiên cứu điện hóa*, Luận án Tiến sĩ Hóa học, *Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **2011**, Hà Nội

[93] C.G. Zoski, Handbook Electrochemistry, *Boston: Eleveier*, **2007**, Amsterdam.

[94] H. Jurgen, Ultramicroelectrodes in Electrochemistry, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl,* **1993**, *32*, 1268 - 1288.

[95] H.J Lee, C. Beriet, R. Ferrigno, et al, Cyclic voltammetry at a regular microdisc electrode array, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* **2001**, *502*, 138 - 145.

[96] O. Jahir, C. F. Sanchez, C. J. Jorquera, Ultramicroelectrode array based sensors: A promising analytical tool for environmental monitoring, *Sensors,* **2010**, *10*, 475 - 490.

[97] JD. Newman, AP. Turner, Home blood glucose biosensors: a commercial perspective., *Biosens Bioelectron.,* **2005**, *20(12)*, 2435-2453.

[98] Ch. Stanton, D. Ray, T. Elie, Cyclic Voltammetry with microelectrodes, *Journal of Chemical Education,* **1994**, *71(7)*, 602 - 605.

[99] N. S . Neghmouche , T. Lanez, Calculation of Diffusion Coefficients and Layer Thickness for Oxidation the Ferrocene using Voltammetry Technique, *International Journal of Chemical Studies,* **2013**, *1(1)*, 28-32.

[100] J. Barek, J. Fischer, J. Wang, Voltammetric and Amperometric Detection of Nitrated Explosives (A Review), *Sensing in Electroanalysis,* **2011**, *6*, 139-147.

[101] I. Grigoriants, B. Markovsky, R. Persky, et al, Electrochemical reduction of trinitrotoluene on core-shell tin-carbon electrodes, *Electrochim Acta,* **2008**, *54(2)*, 690-697.

[102] A. M. O'Mahony, J. Wang, Nanomaterial-based electrochemical detection of explosives: a review of recent developments, *Analytical Methods,* **2013**, *5*, 4296–4309.

[103] A. J. Bard, L. R. Faulkner, ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications, *JOHN WILEY & SONS*, **2001**, New York, USA.

[104] Sh Guo, D. Wen, Y. Zhai, et al, Ionic liquid–graphene hybrid nanosheets as an enhanced material for electrochemical determination of trinitrotoluene, *Biosensors and Bioelectronics,* **2011**, *26*, 3475–3481.

[105] Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tuế, Hóa Lý tập 2, *Nhà xuất bản Giáo Dục*, **2005**, Hà Nội.

[106] Ch. Xie, H. Li, Sh. Li, et al, Surface Molecular Self-Assembly for Organophosphate Pesticide Imprinting in Electropolymerized Poly(p-aminothiophenol) Membranes on a Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode, *Anal. Chem,* **2010**, *82*, 241–249.

[107] K Stulik, C.A. Amatore, K. Holub, et al, Microelectrodes, Definitions, Characterization, and applications, *Pure Appl. Chem.,* **2000**, *72(8)*, 1483 - 1492.

[108] T.J Davies, R.G. Compton, The cyclic and linear sweep voltammetry of regular and random arrays of microdisc electrodes: Theory, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* **2005**, *585*, 63 - 82.