

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH ĐIỆN CỰC NHẪM PHÁT HIỆN THUỐC TRỪ SÂU GLYPHOSATE TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

RESEARCH ON ALTERNATIVE ELECTRODES FOR DETECTING PESTICIDE GLYPHOSATE IN WATER ENVIRONMENT

Đình Trọng Hoạt¹, Lưu Huy Hiếu¹, Bùi Thị Thúy Hằng¹,
Bùi Thị Hương Huyền¹, Lê Thị Hạnh², Trần Quang Hải^{3,*}

TÓM TẮT

Ở nghiên cứu này một điện cực đã được tạo ra bằng cách biến tính điện cực GCE trần bằng chất biến tính CuBTC (CuBTC/GCE) nhằm hấp phụ Glyphosate trong môi trường nước lên bề mặt của điện cực làm việc. Một lượng (5µl) CuBTC được nhỏ lên bề mặt của GCE trần để lắng đọng kết tủa. Tiến hành kiểm tra tính điện hóa của điện cực biến tính bằng phương pháp quét thế vòng (CV) nhận thấy xuất hiện tín hiệu oxi hóa của $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ tại 0,05V, khi đo trong Glyphosate tín hiệu oxi hóa của đồng bị giảm rõ rệt do sự tương tác của Glyphosate với Cu^{2+} . Khảo sát điều kiện cho thấy pH diễn ra sự oxi hóa tốt nhất ở 5,5, tiến hành phủ một lớp AuNP lên bề mặt điện cực cho thấy độ dẫn điện của điện cực tăng mạnh. Khoảng tuyến tính đo được nằm trong khoảng $10^{-10} - 10^{-8}\text{M}$ với $R^2 = 0,9994$ và độ thu hồi khoảng 104%.

Từ khóa: Điện cực, thuốc trừ sâu, oxi hóa.

ABSTRACT

In this study, an electrode was created by modifying the bare GCE electrode with CuBTC (CuBTC/GCE) modifier to adsorb Glyphosate in aqueous medium on the surface of the working electrode. An amount (5µl) of CuBTC was applied to the surface of the bare GCE to deposit the precipitate. Checking the electrochemical properties of the denatured electrode by the cyclic potential scanning (CV) method, it was found that the oxidation signal of $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ appeared at 0.05V, when measured in Glyphosate, the oxidation signal of copper was clearly reduced. due to the interaction of Glyphosate with Cu^{2+} . Surveying conditions showed that the best oxidation occurred in pH at 5.5, coating with a layer of AuNP on the electrode surface showed that the conductivity of the electrode increased sharply. The measured linearity ranges from 10^{-10} to 10^{-8}M with $R^2 = 0.9994$ and the recovery is about 104%.

Keywords: Electrodes, pesticides, oxidizing agents.

¹Lớp Kỹ thuật Hóa học 1 - K14, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Lớp kỹ thuật Hóa học 2 - K14, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

³Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: haitqdhcnhn@gmail.com

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nhận thấy sự nguy hiểm của thuốc trừ sâu đối với đời sống và sức khỏe của con người và động vật, đã có nhiều

phương pháp để phân tích ra hàm lượng của thuốc trừ sâu glyphosate. Tuy nhiên còn nhiều hạn chế về tính thực tiễn như: chi phí phân tích đắt đỏ, phân tích mất nhiều thời gian hay giới hạn phát hiện không cho phép phân tích được hàm lượng vết của glyphosate [1], chính vì thế mục tiêu của chúng tôi là tìm ra phương pháp phân tích dựa trên nguyên lý điện hóa để cho ra đời một phương pháp tối ưu nhất dễ dàng thực hiện, độ chính xác cao và ổn định, có thể phân tích được hàm lượng vết của glyphosate nhằm phát hiện và xử lý kịp thời lượng tồn dư của glyphosate trong môi trường nước và có biện pháp xử lý khắc phục để bảo vệ sức khỏe con người trước tác hại của loại thuốc trừ sâu nguy hiểm này.

Với phương pháp von-ampe hòa tan, chất cần phân tích sẽ được làm giàu lên trên bề mặt của điện cực sau đó sẽ được điện phân hòa tan tạo thành dòng điện, tuy nhiên glyphosate tan rất tốt trong môi trường nước do đó hầu như không thể làm giàu lên trên bề mặt điện cực. Do đó mục tiêu được đặt ra là nghiên cứu biến tính điện cực có khả năng làm giàu glyphosate theo cơ chế hấp thụ. Thêm vào đó nghiên cứu thêm các điều kiện như pH cũng như tạo vàng để cho tín hiệu của phương pháp được tối ưu nhất.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Trong phương pháp này nhiều chất hóa học với độ tinh khiết cao đã được sử dụng. tất cả các hóa chất và vật liệu cần sử dụng bao gồm K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , H_3PO_4 đặc, Glyphosate gốc (thuốc trừ sâu gốc glyphosate 30%), Nước cất 1 lần, Nước cất 2 lần, Vật liệu CuBTC, Etanol, AuNPs. Điện cực thủy tinh (GCE) $d = 3\text{mm}$ được sử dụng như điện cực làm việc (WE). Dung dịch đệm photphat (PBS) được chuẩn bị bằng trộn 0,1M K_2HPO_4 với 0,1M KH_2PO_4 cho đến khi pH đạt 5,5.

2.2. Chất biến tính CuBTC

Một lượng chất biến tính CuBTC [2] với nồng độ khoảng 1mg/ml nước cất được đánh siêu âm trong bể siêu âm khoảng 1 tiếng để đánh tan. Tiếp tục đánh rung khoảng 15 phút để chất biến tính phân tán đồng đều trong dung dịch.

2.3. Điện cực biến tính (GCE)

Điện cực được tạo thành bằng carbon định hình (GCE) được bao phủ bởi vật liệu polime Teflon. GCE được nối với thanh kim loại để tạo thành một hệ dẫn điện [3]. một điện cực đạt yêu cầu khi có khả năng dẫn điện trên toàn bộ điện cực. Bề mặt GCE được mài bằng giấy nhám từ 10.000 đến 15.000 grit đến khi bề mặt sáng bóng và để khô trong không khí.

2.4. Mẫu thực

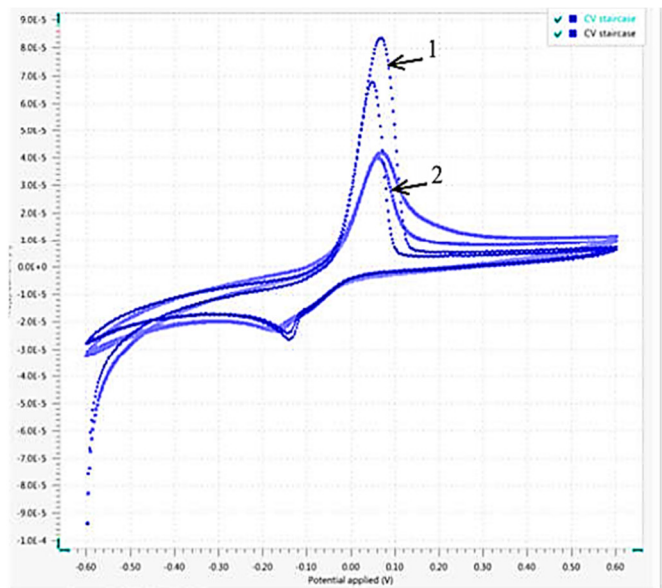
Mẫu thực được lấy từ sông Đăm, Tây Tựu, Hà Nội, Việt Nam được sử dụng để kiểm tra khả năng phân tích của phương pháp trong mẫu thực. Mẫu sau khi lấy sẽ được lọc để loại bỏ các tạp chất, điều chỉnh pH về 5,5 bằng K_2HPO_4 , KH_2PO_4 0,1M.

2.5. Quét thế vòng (CV)

Phương pháp quét thế vòng (CV) với bước nhảy 0,00244, số vòng quét 2, tốc độ quét 0,1V/s. khoảng quét thế từ -0,6 đến 0,6 được áp dụng để kiểm tra khả năng oxi hóa khử của điện cực trong pH 5.5 bằng đệm PBS 0,1M.

3. KẾT QUẢ

3.1. Tính chất điện hóa của điện cực biến tính

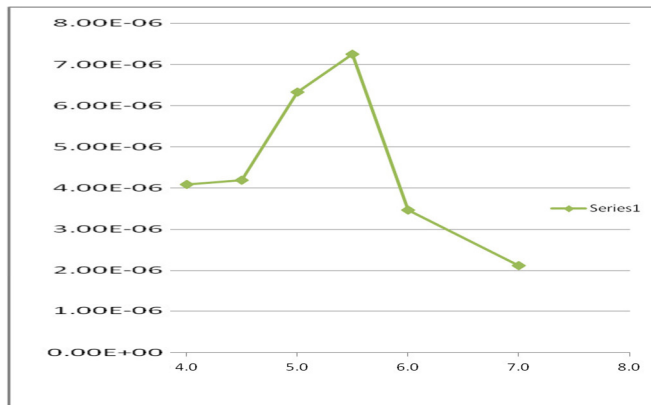


Hình 1. Đường CV của dung dịch đệm PBS khi không có glyphosat (1) và có glyphosat (2)

Tiến hành quét thế vòng (CV) để khảo sát tính chất điện hóa của điện cực biến tính CuBTC/GCE. Khi đo trong đệm PBS không chứa glyphosate ta nhận được một peak oxi hóa của Cu^{2+} tại 0,05V (nét đứt xanh nhạt). Nhưng khi đo trong Glyphosate tín hiệu peak oxi hóa khử giảm rõ rệt (nét liền xanh đậm) do áp lực của Glyphosate lên Cu^{2+} ngăn cản quá trình oxi hóa về Cu^+ [4].

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH

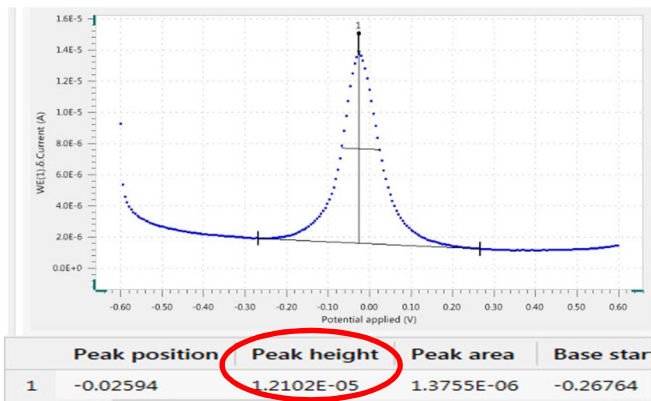
Sự ảnh hưởng của pH được khảo sát tại nồng độ 1ppb glyphosate trong 0,1M PBS được thử nghiệm từ 4,0 đến 7,0 với khoảng dịch 0,5 được thể hiện ở hình dưới. nhận thấy rằng tín hiệu của peak tốt nhất ở pH 5,5.



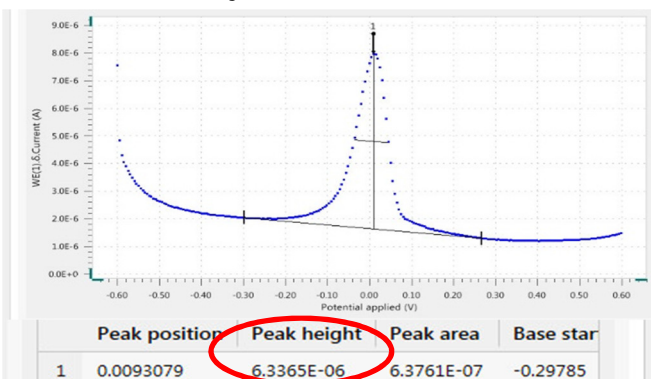
Hình 2. Ảnh hưởng của pH

3.3. Khảo sát tạo vàng

Việc biến tính điện cực có khả năng nhận biết được glyphosate, tuy nhiên điều đó có thể dẫn tới giảm tín hiệu dòng điện cho sự cản trở sự truyền tải electron khi phủ lên một lớp biến tính trên bề mặt điện cực. Để giảm sự cản trở dòng điện đó chúng tôi đã tiến hành phủ lên bề mặt điện cực CuBTC/GCE một lớp AuNP ta thu được một điện cực mới AuNP/CuBTC/GCE. Tiến hành đo 2 điện cực chưa và đã tạo vàng tại cùng một điều kiện 1ppb glyphosate trong đệm PBS tại pH 5,5.



Hình 3. Sau khi tạo vàng



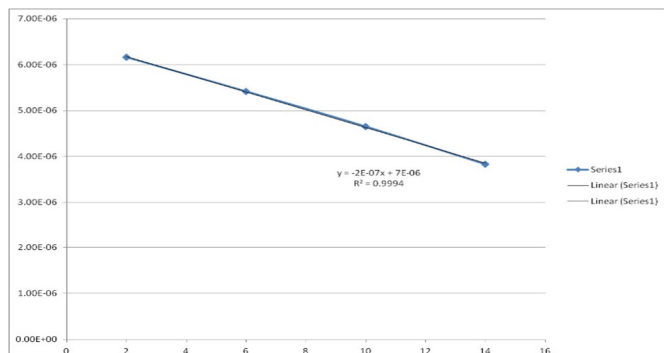
Hình 4. Trước khi tạo vàng

Nhận thấy sau khi phủ lên một lớp AuNP tín hiệu peak tăng lên đáng kể, điều này cho thấy khi tạo vàng đã làm tăng độ dẫn điện và làm giảm cản trở dẫn điện của lớp biến tính trên bề mặt điện cực.

3.4. Khả năng tuyến tính

Khoảng tuyến tính được thiết lập bằng cách khảo sát trên một dải nồng độ rộng trong cùng một điều kiện pH 5,5 trong đệm PBS 0,1M.

Nhận thấy rằng phương pháp này có độ tuyến tính tốt nhất trong dải nồng độ từ 10^{-10} đến 10^{-8} M glyphosate với hệ số tương quan $R^2 = 0,9994$.



Hình 5. Khoảng tuyến tính

3.5. Độ chụm độ đúng

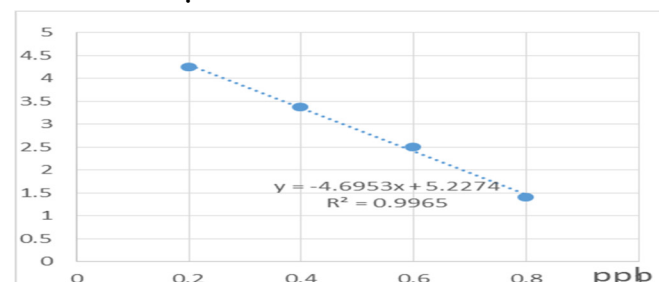
Để đánh giá độ chính xác của phương pháp thì cần xác định giá trị của độ chụm và độ đúng của phương pháp. Để xác định giá trị của hai yếu tố này chúng tôi đã khảo sát nồng độ 0,2ppb glyphosate bằng phương pháp vonampe hòa tan với điện cực biến tính 6 lần.

Bảng 1. Kết quả khảo sát độ đúng

| TT | Nồng độ đo được (ppb) |
|--------------------|-----------------------|
| 1 | 0,2126 |
| 2 | 0,2083 |
| 3 | 0,2237 |
| 4 | 0,1854 |
| 5 | 0,2396 |
| 6 | 0,1942 |
| Nồng độ trung bình | 0,2106 |
| SD | 0,0196 |
| RSD (%) | 9,3 |

$$\text{Độ đúng} = \frac{|c - c_{tb}| \cdot 100}{c} = \frac{|0,2 - 0,2106|}{0,2} \cdot 100 = 5,3\%$$

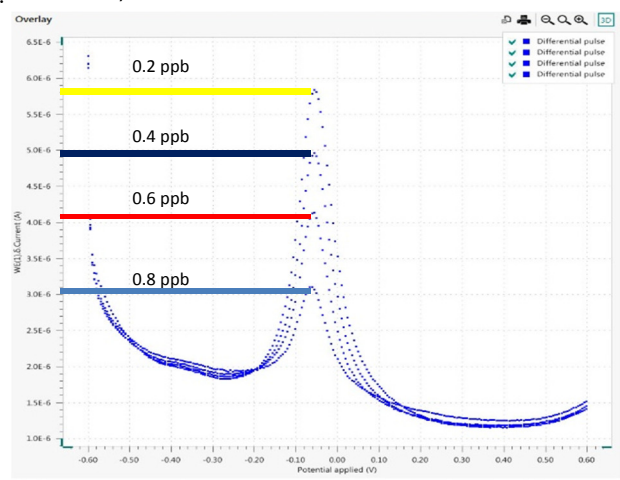
3.6. Đo mẫu thực



Hình 6. Đường chuẩn

Điện cực biến tính CuBTC/GCE được sử dụng để đo trong mẫu thực (mẫu nước sông đằm) để kiểm tra tính thực

dụng của phương pháp. Thêm chuẩn 0,2ppb glyphosate vào nền nước sông và kiểm tra độ thu hồi. Kết quả được thể hiện ở hình 6, 7.



Hình 7. Tín hiệu peak theo nồng độ

$$\text{Độ thu hồi \%} = \frac{\text{nồng độ đo được}}{\text{nồng độ thực}} \cdot 100\% = \frac{0,2094}{0,2} \cdot 100\% = 104,7\%$$

4. THẢO LUẬN

Như các kết quả đã được tìm hiểu ở trên. Sự kết hợp giữa điện cực GCE trần và vật liệu biến tính CuBTC đã cho khả năng phân tích glyphosate trong môi trường nước với nồng độ siêu vết. Thêm vào đó đã tìm ra được điều kiện pH tối ưu tại 5,5 dung dịch đệm photphat (PBS) 0,1M. với sự cản trở dòng electron do vật liệu biến tính gây ra chúng tôi đã cài một lớp AuNP với mục đích giảm thiểu sự cản trở đẩy và kết quả đúng như mong đợi tín hiệu dòng đã tăng lên một cách đáng kể. Khoảng tuyến tính được thiết lập tại khoảng nồng độ từ 10^{-10} - 10^{-8} M với hệ số tương quan $R^2 = 0,9994$.

Điều đáng mong đợi nhất là tính ứng dụng thực tiễn của phương pháp, điện cực CuBTC/GCE được ứng dụng để đo trong mẫu nền nước sông đằm với lượng thêm chuẩn 0,2ppb với độ thu hồi đạt 104,7%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. P. S. Duke SO, 2008. *A once-in-a-century herbicide*.
- [2]. Y. Cao, 2016. *Immobilization of Bacillus subtilis lipase on a CuBTC*. p. 45.
- [3]. Gao W, 2011. *Electrochemical sensor for detection of trichlorfon based on molecularly imprinted sol-gel films modified glassy carbon electrode*. pp. 37-41.
- [4]. J.M. Marioli, 1992. *T.Electrochemical characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes*. *Electrochim*, pp. 1187-1197.