ỨNG DỤNG GRAPHEN/POLY(1,8-DIAMINONAPHTHALEN) NHƯ MÀNG BẮT HIỆU QUẢ CHO PHÉP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA XÁC ĐỊNH ION THỦY NGÂN

Đến tòa soạn 2-11-2018

Lê Quân, Trương Thị Hồng Ngọc, Vũ Văn Trọng, Nguyễn Lê Huy, Nguyễn Vân Anh
Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội
Nguyễn Tuấn Dung
Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Trần Đại Lâm
Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

APPLICATION OF GRAPHENE/POLY(1,8-DIAMINONAPHTHALENE) AS AN EFFICIENT CAPTURER FOR ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF TRACE MERCURY IONS

In this report, we described the electrochemical preparation and the electrical characterization of a novel composite layers formed by graphene (Gr) and poly(1,8-diaminonaphthalene) conducting polymer - p(1,8-DAN). The p(1,8-DAN) has amino and/or imino groups which capable of chelate complexation with Hg^{2+} ions in aqueous solution. Thanks to the sensitive interface of Gr/p(1,8-DAN) as well as the oxidizing characteristics of (Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) redox couple, the square wave anodic stripping voltammetry could be recorded for the detection of Hg^{2+} with a well-defined peak at +0.63 V (vs. SCE). The Gr/p(1,8-DAN) composite film may offer a new type of sensing materials to be used for trace analysis of heavy metals ions.

1. MỞ ĐẦU

Thủy ngân và các hợp chất của nó là những chất có độc tính cao, khó phân hủy, có khả năng tích lũy sinh học trong các hệ sinh thái và gây tác động tiêu cực đối với sức khỏe con người [1]. Trước những lo ngại đó, năm 2013, công ước Minamata một công cụ quản lý toàn cầu về thủy ngân đã nhiều quốc gia ký kết dưới sự bảo trợ của chương trình Môi trường Liên hợp quốc (UNEP) [2]. Đây là một thỏa thuận quốc tế nhằm giảm phát thải thủy ngân vào môi trường, tiến tới loại bỏ hoàn toàn thủy ngân trong các sản phẩm dân dụng và thiết lập những quy ước an toàn hơn về lưu trữ và thải bỏ hóa chất này. Việc phân tích và giám sát thường xuyên hàm lượng thủy ngân trong môi trường được coi là nhân tố quan trọng góp phần thực thi công ước Minamata hiệu quả.

Phương pháp phân tích điện hóa là một công cụ mạnh trong phân tích các kim loại nặng nói chung và thủy ngân nói riêng do đây là phương pháp có giá thành hợp lý, độ nhạy và độ chọn lọc cao, thao tác vận hành tương đối dễ dàng [3]. Một trong các yếu tố ảnh hưởng đến độ nhạy và độ ổn định trong phân tích điện hóa lượng vết thủy ngân đó là việc lựa chọn và biến tính vật liệu điện cực. Thay vì sử dụng các điện cực trơ truyền thống như điện cực than thủy tinh, điện cực than nhão, điện cực vàng... các nhà khoa học đã và đang thực hiện nhiều nghiên cứu biến tính chúng nhằm nâng cao giới hạn phát hiện ion thủy ngân. Theo xu

hướng đó, vật liệu polyme dẫn điện và các dạng composit tương ứng đã thể hiện là vật liệu điện cực đầy hứa hẹn trong lĩnh vực điện hóa do đặc tính mềm dẻo trong biến tính, thân thiện với môi trường, có sự ổn định dòng Faraday nhanh và tùy thuộc vào các nhóm chức trên bề mặt mà có sự hấp thu nhất định với một số ion kim loại [4-7]. Một số báo cáo đáng chú ý gần đây về phân tích lượng vết ion thủy ngân trong môi trường trên cơ sở điện cực polyme dẫn điện có thể kể đến là: polythiophene-quinoline [8], poly-3-methylthiophene [9], polyanilin kết hợp với natri dodecyl sulphat [10], phức hợp ethylenediaminetetraacetic acid-polyanilin/ống nano cacbon đơn vách [11], polyanilin-xanh methylen [12], polyanilin/graphen oxit đã khử dạng 3D [13], polypyrrol/graphen oxit đã khử [14], poly(1,8-diaminonaphthalen)/ống nano cacbon đa vách [15]...

Trong nội dung của báo cáo này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu mới về quá trình trùng hợp điện hóa màng composit graphen/poly(1,8-diaminonaphthalen), Gr/p(1,8-DAN), ứng dụng làm vật liệu điện cực trong phân tích điện hóa xác định Hg^{2+}. Sự kết hợp giữa poly(1,8-diaminonaphthalen) với nhiều nhóm amin tự do trong mạch có khả năng hấp thu các cation kim loại [16] và vật liệu graphen với tính chất điện nổi trội [17] được kỳ vọng sẽ là vật liệu điện cực tiên tiến có ứng dụng đa dạng trong lĩnh vực điện hóa.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Monome 1,8-diaminonapthalen (1,8-DAN), $HClO_4$, $LiClO_4$, $HgCl_2$ là hóa chất dạng tinh khiết phân tích được mua từ các hãng Sigma-Adrich. Bột Graphen (Gr) được mua từ ACS Material có diện tích bề mặt đo theo BET từ 400 tới 1000 m^2/g, trở kháng nhỏ hơn 0,30 Ω·cm, được phân tán trong nước với sự hỗ trợ của siêu âm. Dung dịch chuẩn Hg^{2+} 0,01M được pha từ muối $HgCl_2$ và pha loãng liên tục đến nồng độ làm việc.

Các nghiên cứu điện hóa được thực hiện trên máy đo điện hóa đa năng PalmSen^3 (Palm Instrusments BV, Hà Lan) với cấu hình ba điện cực gồm điện cực làm việc là điện cực than thủy tinh (GC, đường kính 3mm, có diện tích bề mặt bằng 0,07cm^2) hoặc điện cực GC biến tính, điện cực đối là điện cực thanh bạch kim (Pt) và điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa KCl (viết tắt là SCE). Các thí nghiệm thực hiện tại nhiệt độ phòng và không cần đuổi khí oxy hòa tan trong dung dịch điện ly nền.

2.2. Chuẩn bị màng Gr/p(1,8-DAN) trên điện cực GC

Điện cực GC được mài bóng, rửa sạch bằng nước cất và thổi khô trong dòng khí trơ N_2. Sau đó 5 µL hệ phân tán graphen trong nước, nồng độ 0,01 mg/L được nhỏ lên bề mặt điện cực GC và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Điện cực thu được được ký hiệu là GC/Gr. Tiến hành trùng hợp điện hóa tạo màng p(1,8-DAN) trên điện cực GC/Gr bằng kỹ thuật vôn-ampe vòng (CV) trong dung dịch $HClO_4$ 1 M có chứa monome 1,8-DAN 1 mM và $LiClO_4$ 0,1 M. Điều kiện đo CV trong khoảng thế từ –0,10 V tới +0,95 V (theo SCE) để tránh quá trình oxy hóa khử nước, tốc độ quét 50mV/s trong 5 vòng. Điện cực sau quá trình này, ký hiệu là GC/Gr/p(1,8-DAN), được rửa kỹ bằng nước và để khô ở nhiệt độ phòng.

2.3. Đánh giá tính nhạy với ion Hg^{2+} của màng Gr/p(1,8-DAN) và phân tích điện hóa

Để đánh giá tính nhạy của màng Gr/p(1,8-DAN) với ion Hg^{2+} chúng tôi tiến hành ngâm các điện cực GC/Gr/p(1,8-DAN) trong dung dịch Hg^{2+} 0,1 mM trong 30 phút. Sau đó điện cực được rửa bằng nước để loại bỏ các thành phần không liên kết, ký hiệu điện cực lúc này là GC/Gr/p(1,8-DAN)-Hg. Tiến hành phân cực điện hóa theo kỹ thuật CV và vôn-ampe hòa tan sóng vuông (SWASV) điện cực GC/Gr/p(1,8-DAN)-Hg trong dung dịch nền điện ly $HClO_4$ 0,1M. Điều kiện đo CV: quét trong khoảng thế –0,4 tới +0,7V (theo SCE), tốc độ quét 50mV/s; điều kiện đo SWASV: tần số 12,5Hz, thế quét từ –0,4 tới +0,7V, bước thế 8mV, biên độ xung 25mV.

Đường chuẩn được xây dựng bằng việc sử dụng điện cực GC/Gr/p(1,8-DAN) đo theo kỹ thuật SWASV trong các dung dịch $HClO_4$ 0,1 M có chứa Hg^{2+} có nồng độ khác nhau. Thời

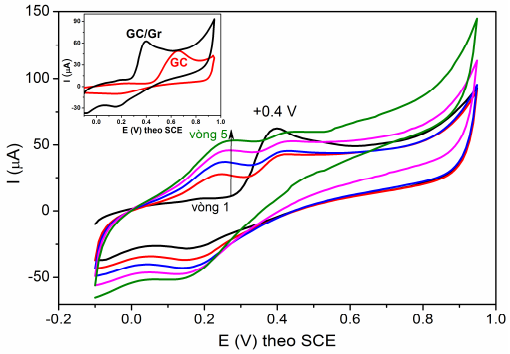
gian điện phân làm giàu 20 giây, tại điện thế (theo SCE) –0,4V, đường quét SWASV từ –0,4 tới +0,7 V, tần số 12,5Hz, bước thế 8mV, biên độ xung 25mV.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Quá trình trùng hợp điện hóa và hình thái học màng Gr/p(1,8-DAN)

Quá trình trùng hợp điện hóa tạo màng p(1,8-DAN) trên điện cực GC/Gr bằng kỹ thuật CV được trình bày tại hình 1.

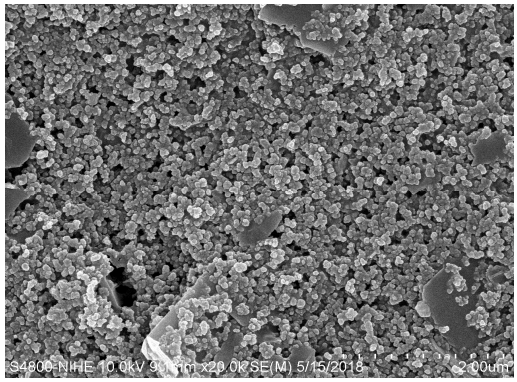
Có thể thấy tại đường quét đầu tiên, cường độ dòng của đường CV tăng mạnh từ khoảng thế +0,3V với pic tại +0,4 V (theo SCE) cho thấy quá trình oxy hóa monome 1,8-DAN, tạo thành các gốc tự do hoạt động, là tiền đề cho sự phát triển mạch polyme. Tại các đường CV tiếp theo, xuất hiện cặp pic tại +0,26/+0,15V (theo SCE) là đặc trưng cho hoạt tính điện hóa của p(1,8-DAN) trong môi trường axit, chứng tỏ màng polyme p(1,8-DAN) đã bắt đầu hình thành trên bề mặt điện cực Gr/GC. Sự tăng của cường độ dòng liên tục sau mỗi vòng quét của quá trình trùng hợp là cho thấy màng polyme phát triển ngày một đang dày hơn theo tiến trình điện hóa.



Hình 1. Đường phân cực CV quá trình trùng hợp điện hóa tạo màng p(1,8-DAN) trên điện cực GC/Gr. Hình chèn: so sánh đường CV đầu tiên quá trình trùng hợp p(1,8-DAN) trên điện cực GC và GC/Gr

So sánh vòng quét đầu tiên của quá trình trùng hợp p(1,8-DAN) trên điện cực có và không có Gr (hình chèn trong hình 1). Có thể thấy, nếu như điện cực GC/Gr có pic oxy hóa monome tại +0,4V (theo SCE) thì với điện cực GC pic này xuất hiện muộn hơn tại +0,65V (theo SCE) và cường độ dòng điện cũng thấp hơn. Kết quả này chứng tỏ vai trò của Gr với sự linh động điện tử cao của mình đã tăng cường khả năng trao đổi điện tử trên bề mặt điện cực giúp quá trình điện hóa diễn ra nhanh và thuận lợi hơn.

Nghiên cứu hình thái học bề mặt màng Gr/p(1,8-DAN) qua ảnh SEM (hình 2) cho thấy cấu trúc xốp, dạng đám của p(1,8-DAN) phủ đồng đều trên các lớp sắp xếp ngẫu nhiên với các nếp gấp đặc trưng của vật liệu Gr.

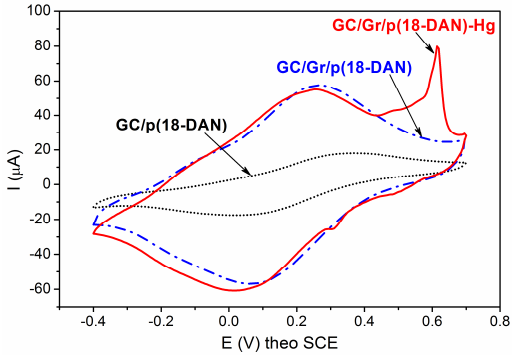


Hình 2. Ảnh SEM bề mặt màng Gr/p (1,8-DAN)

Cấu trúc xốp có bề mặt phát triển này sẽ tạo thuận lợi cho khả năng hấp thu của vật liệu đối với các ion kim loại.

3.2. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu

Trong hình 3 trình bày kết quả đo CV với màng p(1,8-DAN) thuần và màng Gr/p(1,8-DAN) trên điện cực GC trong dung dịch $HClO_4$ 0,1M.



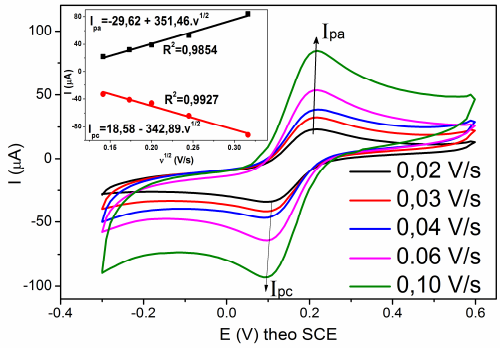
Hình 3. Đường CV của điện cực GC/p(1,8-DAN), GC/Gr/p(1,8-DAN) và GC/Gr/p(1,8-DAN)-Hg trong dung dịch điện ly $HClO_4$ 0,1M, với tốc độ quét thế 50mV/s

Có thể thấy, hoạt tính điện hóa của màng tổ hợp Gr/p(1,8-DAN) lớn hơn nhiều (cường độ dòng điện cao hơn khoảng 3 lần) so với màng

p(1,8-DAN) thuần. Khoảng cách giữa hai đỉnh điện thế (ΔE_p) của điện cực GC/Gr/p(1,8-DAN) là 0,19V và ΔE_p của điện cực GC/p(1,8-DAN) là 0,33V. Khoảng cách pic được thu hẹp lại, đồng nghĩa với sự trao đổi điện tử giữa bề mặt điện cực biến tính và dung dịch điện ly của điện cực có Gr là nhanh hơn. Như vậy, qua quá trình trùng hợp điện hóa, đã hình thành màng tổ hợp Gr/p(1,8-DAN) có hoạt tính điện hóa cao. Để xác định diện tích bề mặt hiệu dụng của điện cực composit GC/Gr/p(1,8-DAN), chúng tôi sử dụng kỹ thuật đo CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ 4 mM và đánh giá thông qua phương trình Randles-Sevcik [18]:

$I_{pc} = (2{,}69.10^5).n^{3/2}.D^{1/2}.C.A.v^{1/2}$

trong đó, I_{pc} (A) là cường độ dòng tại vị trí pic; n là số điện tử trao đổi trong phản ứng oxy hóa khử (n=1); D là hệ số khuếch tán của chất điện ly $K_3[Fe(CN)_6]$ trong dung dịch (D =7,6.10^{-6}cm^2/s); C là nồng độ mol/cm^3 của $K_3[Fe(CN)_6]$; A (cm^2) là diện tích bề mặt hiệu dụng và v (V/s) là tốc độ quét thế vòng.

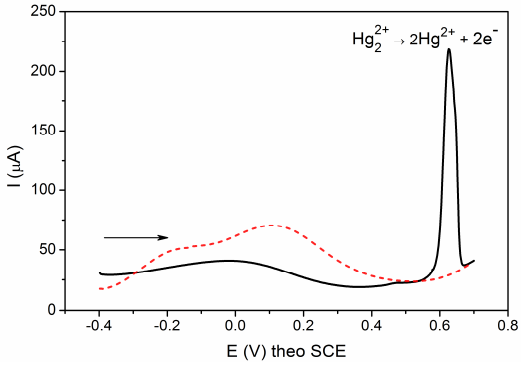


Hình 4. Đường CV của điện cực p(1,8-DAN)/Gr/GC trong $K_3[Fe(CN)_6]$ 4mM tại các tốc độ quét thế (0,02; 0,03; 0,04; 0,06; 0,10 V/s). Hình chèn: Đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối liên hệ giữa cường độ pic anot I_{pa} (hoặc catot I_{pc}) và tốc độ quét thế $v^{1/2}$

Hình 4 đưa ra đường cong CV ở các tốc độ quét thế (v) khác nhau của điện cực GC/Gr/p(1,8-DAN) và đường hồi quy mô tả mối quan hệ tuyến tính giữa cường độ dòng tại pic anot (I_{pa}) và pic catot (I_{pc}) với $v^{1/2}$. Hệ số góc k của phương trình hồi quy giữa I_{pa} hay I_{pc} với $v^{1/2}$ được dùng để ước tính diện tích bề mặt hiệu dụng A.

$A = k/[(2{,}69.10^5).n^{3/2}.D^{1/2}.C] = 0{,}18\text{cm}^2$

Để đánh giá tính nhạy điện hóa của màng Gr/p(1,8-DAN) với ion Hg^{2+}. Điện cực GC/Gr/p(1,8-DAN) được ngâm trong dung dịch Hg^{2+} 0,1mM để các ion Hg^{2+} hình thành phức hợp với p(1,8-DAN) thông qua các nhóm amino hoặc imino trên bề mặt. Phép đo điện hóa được thực hiện qua kỹ thuật CV và SWASV tương ứng trong hình 3 và 5.



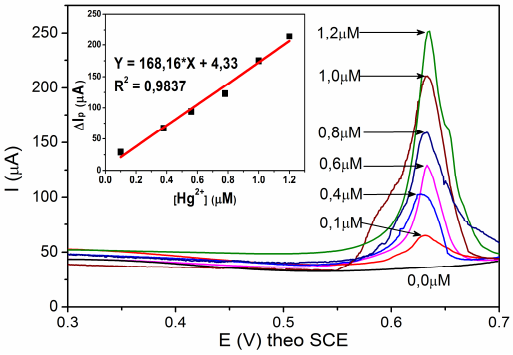
Hình 5. Đường SWASV của điện cực GC/Gr/p(1,8-DAN) trước và sau khi ngâm trong dung dịch Hg^{2+} 0,1mM

Các kết quả cho thấy xuất hiện một pic có cường độ cao và sắc nét tại khoảng điện thế +0,63V (theo SCE). Giá trị này tương đồng với báo cáo trước đây [15] của chúng tôi khi cho rằng khi bị khử trên bề mặt điện cực, các ion Hg^{2+} bị hấp thu trên màng polyme đã tạo thành phức hợp [Gr/p(1,8-DAN)$^{*+}$---Hg_2^{2+}]. Khi quét thế theo chiều anot từ –0,4 tới +0,7V, sẽ xảy ra sự hòa tan thành ion Hg^{2+} trở lại dung dịch với đỉnh pic tại +0,63V (theo SCE). Nhận định này phù hợp với giá trị thế khử tiêu chuẩn (E^0) của cặp Hg^{2+}/Hg_2^{2+} là +0,67V (theo SCE). Như vậy, có thể thấy rằng màng p(1,8-DAN) với các nhóm amino, imino trên mạch polyme có ái lực với ion Hg^{2+} và sự kết hợp với Gr hình thành điện cực composit có độ dẫn điện cao cho phép cải thiện hơn nữa các phép đo điện hóa.

3.3. Khoảng tuyến tính

Trên cơ sở đặc trưng nhạy điện hóa của màng Gr/p(1,8-DAN) với ion Hg^{2+}, chúng tôi tiến hành các nghiên cứu với nồng độ ion Hg^{2+} khác nhau để xây dựng đồ thị mô tả mối quan hệ giữa nồng độ Hg^{2+} trong dung dịch và chiều cao đỉnh hòa tan theo kỹ thuật vôn-ampe sóng vuông

(SWASV) theo các điều kiện được mô tả tại mục 2.3. Kết quả được trình bày tại hình 6.



Hình 6. Đường SWASV của điện cực GC/Gr/p(1,8-DAN) trong $HClO_4$ 0,1M có nồng độ Hg^{2+} thay đổi từ 0 tới 1,2μM và đường chuẩn tương ứng

Trong điều kiện khảo sát điện cực GC/Gr/p(1,8-DAN) cho cường độ dòng đáp ứng tuyến tính trong khoảng nồng độ Hg^{2+} từ 0,1 tới 1,2 μM với bình phương hệ số tương quan đạt 0,9837. Các pic thu được đều rõ nét với chân pic cân đối.

4. KẾT LUẬN

Trong nội dung báo cáo này, chúng tôi trình bày nghiên cứu về tổng hợp điện hóa vật liệu composit graphen/poly (1,8-diaminonaphthalen) ứng dụng làm vật liệu điện cực có tính nhạy với ion Hg^{2+}. Các kết quả bước đầu cho thấy, màng composit có hoạt tính điện hóa và bề mặt riêng hiệu dụng cao, có ái lực tốt với ion Hg^{2+}. Điện cực có đáp ứng tuyến tính với nồng độ Hg^{2+} trong khoảng từ 0,1 tới 1,2μM. Trong các nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi sẽ tối ưu các điều kiện cho phép đo nhằm cải thiện độ nhạy, đánh giá ảnh hưởng của các ion khác và áp dụng trên các mẫu thật.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Zaib, M., Athar, M.M., Saeed, A., Farooq, U. (2015). Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic—A review. *Biosensors and Bioelectronics*, Vol 74, pp. 895-908.

[2] Fritz, M.M.C., Maxson, P.A., Baumgartner, R.J. (2016). The mercury supply chain, stakeholders and their responsibilities in the quest for mercury-free gold. *Resources Policy*, Vol 50, pp. 177-192.

[3] Moutcine, A. Chtaini, A. (2018). Electrochemical determination of trace mercury in water sample using EDTA-CPE modified electrode. *Sensing and Bio-Sensing Research*, Vol 17, pp. 30-35.

[4] El Rhazi, M. Majid, S. (2014). Electrochemical sensors based on polydiaminonaphthalene and polyphenylenediamine for monitoring metal pollutants. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, Vol 2, pp. 33-42.

[5] Deshmukh, M.A., Shirsat, M.D., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A. (2018). Composites Based on Conducting Polymers and Carbon Nanomaterials for Heavy Metal Ion Sensing (Review). *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Vol 48, pp. 293-304.

[6] Min-Ouk, P., Hui-Bog, N., Deog-Su, P., Jang-Hee, Y., Yoon-Bo, S. (2017). Long-life Heavy Metal Ions Sensor Based on Graphene Oxide-anchored Conducting Polymer. *Electroanalysis*, Vol 29, pp. 514-520.

[7] El Rhazi, M., Majid, S., Elbasri, M., Salih, F.E., Oularbi, L., Lafdi, K. (2018). Recent progress in nanocomposites based on conducting polymer: application as electrochemical sensors. *International Nano Letters*, Vol 8, pp. 79-99.

[8] Yoo, K.-S., Woo, S.-B., Jyoung, J.-Y. (2003). Trace Mercury Determination by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Using Polythiophene-Quinoline/Glassy Carbon Modified Electrode. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol 24, pp. 27-31.

[9] Zejli, H., Sharrock, P., Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, J.L., Naranjo-Rodriguez, I., Temsamani, K.R. (2005). Voltammetric determination of trace mercury at a sonogel–carbon electrode modified with poly-3-methylthiophene. *Talanta*, Vol 68, pp. 79-85.

[10] L., N.H., H., C.H., T., N.D., Vân-Anh, N. (2017). Sodium Dodecyl Sulfate Doped Polyaniline for Enhancing the Electrochemical Sensitivity of Mercury Ions. *Electroanalysis*, Vol 29, pp. 595-601.

[11] Deshmukha, M.A., Patila, H.K., Shirsata,

M.D., Ramanaviciusb, A. (2017). Electrochemical detection of Hg (II) ions using EDTA-PANI/SWNTs nanocomposite modified SS electrode. *AIP Conference Proceedings*, Vol 1832, pp. 050084.

[12] Somerset, V., Leaner, J., Mason, R., Iwuoha, E., Morrin, A. (2010). Determination of inorganic mercury using a polyaniline and polyaniline-methylene blue coated screen-printed carbon electrode. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol 90, pp. 671-685.

[13] Yang, Y., Kang, M., Fang, S., Wang, M., He, L., Zhao, J., Zhang, H., Zhang, Z. (2015). Electrochemical biosensor based on three-dimensional reduced graphene oxide and polyaniline nanocomposite for selective detection of mercury ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol 214, pp. 63-69.

[14] Zhao, Z.-Q., Chen, X., Yang, Q., Liu, J.-H., Huang, X.-J. (2012). Selective adsorption toward toxic metal ions results in selective response: electrochemical studies on a polypyrrole/reduced graphene oxide nanocomposite. *Chemical Communications*, Vol 48, pp. 2180-2182.

[15] Nguyen, D.T., Tran, L.D., Le Nguyen, H., Nguyen, B.H., Van Hieu, N. (2011). Modified interdigitated arrays by novel poly(1,8-diaminonaphthalene)/carbon nanotubes composite for selective detection of mercury(II)". *Talanta*, Vol 85, pp. 2445-2450.

[16] Li, X.-G., Huang, M.-R., Li, S.-X. (2004). Facile synthesis of poly(1,8-diaminonaphthalene) microparticles with a very high silver-ion adsorbability by a chemical oxidative polymerization. *Acta Materialia*, Vol 52, pp. 5363-5374.

[17] Wang, Y., Chen, Y., Lacey, S.D., Xu, L., Xie, H., Li, T., Danner, V.A., Hu, L. (2018). Reduced graphene oxide film with record-high conductivity and mobility. *Materials Today*, Vol 21, pp. 186-192.

[18] Jin, S., Jonathan, C.C., Eric, S.M., Aeraj ul, H., David, J., Alfred, R.D., Percy, C.-M., Jenna, L.R., Porterfield, D.M. (2011). A comparative study of enzyme immobilization strategies for multi-walled carbon nanotube glucose biosensors. *Nanotechnology*, Vol 22, pp. 355502.