

## PHẢN ỨNG KHỬ NITRAT TRÊN ĐIỆN CỰC ĐỒNG VÀ ĐIỆN CỰC ĐỒNG BIẾN TÍNH BỞI POLYPYROLE

Nguyễn Việt Thịnh<sup>(1)</sup>, Lê Viết Hải<sup>(2)</sup>, Bùi Nhật Nguyên<sup>(2)</sup>, Đặng Thị Kim Thoa<sup>(2)</sup>  
Nguyễn Thị Phương Thoa<sup>(2)</sup>

(1) Trường Đại học Tiền Giang

(2) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 29 tháng 01 năm 2007, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 10 năm 2007)

**TÓM TẮT:** Phản ứng điện khử nitrat trên điện cực đồng (Cu) và điện cực đồng biến tính bằng polypyrrole (Cu/Ppy) trong dung dịch KCl và NaCl được nghiên cứu bằng kỹ thuật quét thế vòng tuần hoàn (CV). Phản ứng khử nitrat trên điện cực Cu và Cu/Ppy bắt đầu xảy ra tại khoảng thế -0,80 V (SCE). Mật độ dòng khử đạt cực đại trong khoảng thế -1,5 V (SCE) trên Cu và -1,7 V trên Cu/Ppy. Trong khoảng nồng độ KCl từ 0 đến 0,2 M, mật độ dòng khử nitrat tăng theo nồng độ KCl. Phản ứng điện khử dung dịch nitrat trên điện cực Cu/Ppy trong môi trường trung tính không tạo thành sản phẩm nitrit.

### 1. GIỚI THIỆU

Hàm lượng nitrat cao trong nước là một trong những nguyên nhân gián tiếp gây nên bệnh ung thư. Nitrat bị chuyển hóa thành nitrit bởi các vi sinh vật hiện diện ở thành ruột và nitrit tham gia phản ứng với amin và amit tạo thành N-nitroso amin và N-nitroso amit. Những sản phẩm này là những tác nhân làm tăng nguy cơ bị bệnh ung thư ở người [1].

Nhiều công trình nghiên cứu sự khử nitrat trên các điện cực được thực hiện trong môi trường dung dịch axit [2-8] và kiềm [8-14]. Một số công trình nghiên cứu tương tự được thực hiện trong môi trường dung dịch trung tính [15-22].

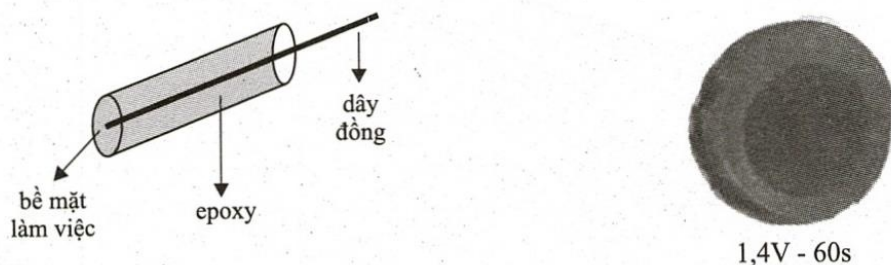
Công trình này nghiên cứu phản ứng điện khử ion nitrat trong dung dịch trung tính kali clorua hoặc natri clorua trên điện cực catốt đồng hoặc đồng biến tính bởi polyme dẫn điện polypyrrole bằng phương pháp quét thế vòng (CV). Kết quả cho thấy nitrat bị khử trong các điều kiện này ở khoảng thế từ -0,80 đến -1,70 V (SCE) trên Cu và từ -0,8 đến -1,90 V (SCE) trên Cu/Ppy. Hiệu suất khử nitrat (-1,6 V, 30 mA) đạt được gần 25% sau khoảng một giờ điện phân dung dịch KNO<sub>3</sub> 0,2 M sử dụng điện cực đồng biến tính.

### 2. THỰC NGHIỆM

Phép đo điện hóa được thực hiện trên hệ ba điện cực với thiết bị đo Potentiostat-Galvanostat PGS – HH6D (Việt Nam) và HA151 (Nhật Bản).

Có hai điện cực làm việc được sử dụng trong nghiên cứu là đồng và đồng biến tính bằng polypyrrole (Cu/Ppy). Dây đồng hình trụ với diện tích bề mặt 0,05 cm<sup>2</sup> được bao phủ xung quanh bởi epoxy tạo ra điện cực đồng (Hình 1). Điện cực Cu/Ppy được chế tạo bằng cách tạo màng polypyrrole trên anốt đồng trong môi trường axit oxalic 1 M chứa pyrrole 0,1 M [23] ở điện thế 1,4 V trong thời gian 60 s.

Trước khi đo điện hóa, điện cực làm việc được đánh bóng với giấy lọc 1200, rửa bằng nước cất và tẩy dầu mỡ với ethanol rồi để khô tự nhiên. Điện cực so sánh là calomen bão hòa (SCE). Tất cả các giá trị thế được trình bày trong bài đều so sánh với SCE. Điện cực đối là lưới platin.



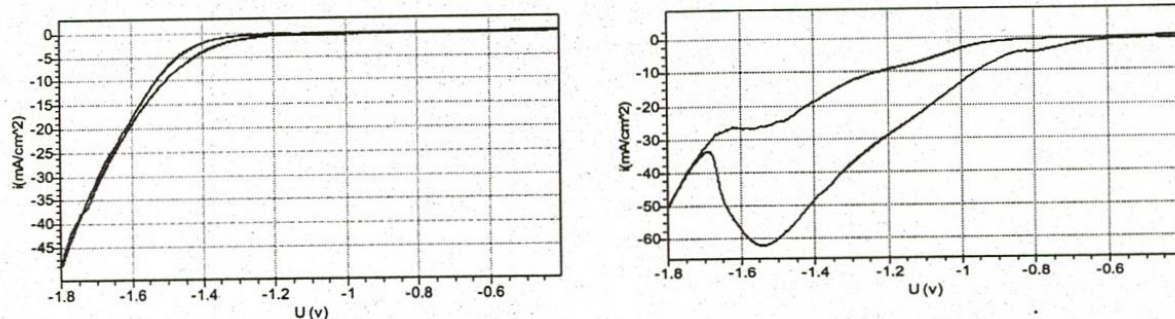
**Hình 1:** Sơ đồ điện cực làm việc và bề mặt điện cực đồng sau khi biến tính bằng lớp phủ polypyrrole.

Dung dịch điện phân được sử dụng là  $\text{NaNO}_3$  và  $\text{KNO}_3$  có chứa  $\text{KCl}$  và  $\text{NaCl}$  với những nồng độ khác nhau. Tất cả dung dịch đều được chuẩn bị với các hóa chất loại phân tích và nước cất hai lần.

Xác định hàm lượng nitrat trước và sau điện phân bằng phương pháp trắc quang, dựa trên phản ứng của nitrat với axit disunfophenol tạo thành nitrofenoldisunfonic trong môi trường kiềm có màu vàng đặc trưng, đo tại bước sóng 410 nm. Dung dịch pha loãng 12500 lần trước khi phân tích. Xác định hàm lượng nitrit dựa trên phương pháp sử dụng thuốc thử Griss để so màu. Cho nitrit phản ứng với axit sunfanilic để tạo thành muối diazo có  $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ .

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

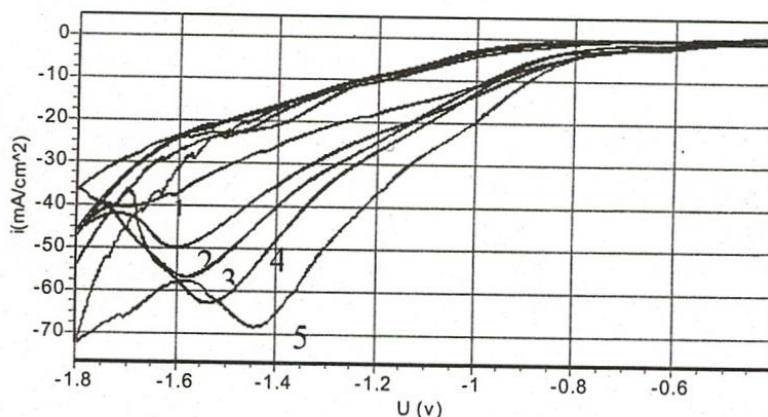
Hình 2 (a) cho thấy, khi không có nitrat trong dung dịch điện ly thì trên điện cực đồng chỉ có phản ứng khử nước xảy ra ở thế âm hơn  $-1,3 \text{ V}$  và không có đỉnh nào xuất hiện. Điều này chứng tỏ không có phản ứng điện hóa nào khác xảy ra trong vùng thế từ  $-4 \text{ V}$  đến  $-1,8 \text{ V}$ . Do vậy, khoảng thế  $[-0,4; -1,8 \text{ V}]$  được chọn để khảo sát phản ứng khử nitrat trên Cu trong môi trường trung tính  $\text{KCl}$ . Sự hiện diện của  $\text{NaNO}_3$  làm xuất hiện một đỉnh khử ở thế  $-1,53 \text{ V}$  (Hình 2-b) và đường cong phân cực (CV) cho thấy phản ứng khử nitrat trên điện cực Cu trong môi trường trung tính  $\text{KCl}$  bắt đầu xảy ra ở thế  $-0,80 \text{ V}$ .



a)

b)

**Hình 2:** (a) Đường CV trong dung dịch  $\text{KCl}$   $0,15 \text{ M}$ ;  
(b) Đường CV trong dung dịch  $\text{KCl}$   $0,15 \text{ M} + \text{NaNO}_3$   $0,05 \text{ M}$ .  
Điện cực Cu, tốc độ quét thế  $100 \text{ mV/s}$ .



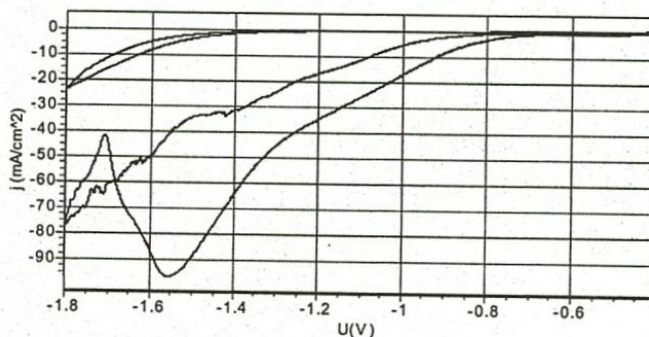
**Hình 3:** Các đường CV trong dung dịch  $\text{NaNO}_3$  0,05 M + x KCl:  
 (1) x = 0,01 M; (2) x = 0,05 M; (3) x = 0,1 M; (4) x = 0,15 M; (5) x = 0,2 M.  
 Điện cực Cu, tốc độ quét thế 100 mV/s.

**Bảng 1:** Mối quan hệ giữa thế đỉnh  $E_p$  và mật độ dòng đỉnh  $i_p$  với nồng độ KCl

$C_{\text{KCl}}$ (M)	$-E_p$ (V)	$ i_p $ (mA/cm <sup>2</sup> )
0,01	1,70	40,4
0,05	1,59	49,8
0,1	1,57	56,5
0,15	1,40	62,2
0,2	1,53	68,9

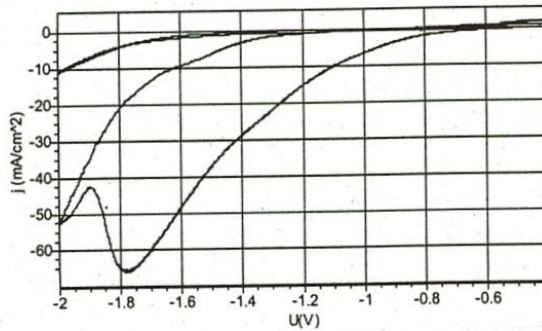
Hình 3 và Bảng 1 cho thấy ảnh hưởng của nồng độ chất điện ly KCl đến mật độ dòng và thế khử. Trong khoảng từ 0,01 M đến 0,2 M, khi nồng độ KCl tăng thì mật độ dòng đỉnh khử ( $i_p$ ) tăng và đỉnh càng được thể hiện rõ, đồng thời thế đỉnh khử ( $E_p$ ) dịch dần về giá trị dương hơn.

Khảo sát tương tự với chất điện ly trung tính NaCl, ở tốc độ quét thế 50 mV/s và nồng độ NaCl 0,4 M cũng cho thấy nitrat bị khử trên điện cực đồng trong cùng khoảng thế như đối với trường hợp chất điện ly là KCl. Điều này được thể hiện ở Hình 4.



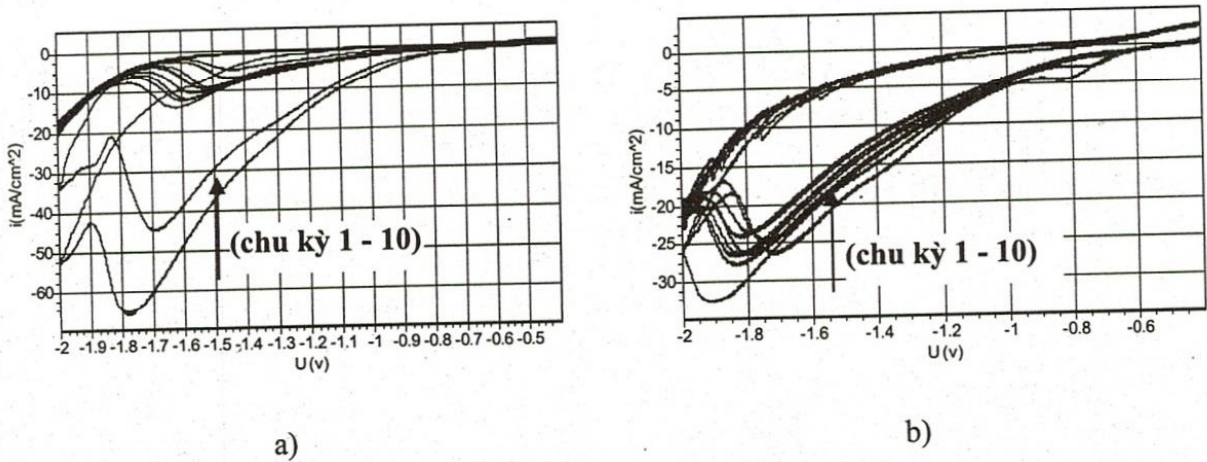
**Hình 4:** Đường CV trong dung dịch  $\text{KNO}_3$  0,2 M + NaCl 0,4 M.  
 Điện cực Cu, tốc độ quét thế 50 mV/s.

Hình 5 cho thấy nitrat cũng bị khử trên điện cực Cu/Ppy với đỉnh khử dịch về giá trị thế âm hơn.



Hình 5: Đường CV trong dung dịch  $\text{KNO}_3$  0,2 M + NaCl 0,4 M. Điện cực Cu/Ppy, tốc độ quét thế 50 mV/s.

Ảnh hưởng của NaCl lên hoạt tính khử nitrat của điện cực Cu/Ppy được đánh giá bằng cách quét thế đa chu kỳ. Mặc dù cường độ đỉnh khử ban đầu trong dung dịch chứa NaCl khá lớn nhưng cường độ đỉnh giảm mạnh khi số vòng quét tăng. Trong khi cùng điều kiện khảo sát, cường độ đỉnh khử trong môi trường không có NaCl chỉ giảm nhẹ theo số vòng quét và khá ổn định. Điều này cho thấy NaCl có thể làm giảm mạnh hoạt tính của điện cực Cu/Ppy đối với phản ứng khử nitrat khi thời gian điện phân kéo dài.



Hình 6: (a) Đường CV trong dung dịch  $\text{KNO}_3$  0,2 M + NaCl 0,4 M; (b) Đường CV trong dung dịch  $\text{KNO}_3$  0,2 M. Điện cực Cu/Ppy, quét đa chu kỳ, tốc độ quét thế 50 mV/s.

Từ kết quả trên, trong phần điện phân thử nghiệm đã chọn dung dịch nitrat không chứa clorua.

Điện phân thử nghiệm dung dịch  $\text{KNO}_3$  0,2 M với thế điện phân -1,6 V trên catốt Cu/Ppy trong thời gian 3830 s (2,252 C). Kết quả cụ thể được thể hiện ở các Bảng 2 và 3:

Bảng 2: Xác định nồng độ nitrat bằng phương pháp so màu

Mẫu phân tích	Mật độ quang D	Nồng độ pha loãng, ppm	Hiệu suất, %
Dung dịch nitrat trước điện phân	0,107	1,259	

Dung dịch nitrat sau điện phân	0,082	0,951	24,46
--------------------------------	-------	-------	-------

**Bảng 3:** Xác định nồng độ nitrit bằng phương pháp so màu

Mẫu phân tích	Mật độ quang D	Nồng độ (ppm)
Dung dịch nitrit sau điện phân	0.000	0

Số liệu trong Bảng 2 cho thấy điện cực Cu/Ppy có hoạt tính khử nitrat khá cao so với hiệu suất 24 % sau 24 giờ điện phân của các tác giả [18] (điện cực thủy tinh carbon biến tính bằng Ir). Hơn nữa, trong thành phần sản phẩm của quá trình điện phân khử nitrat trên điện cực Cu/Ppy không có nitrit (Bảng 3).

#### 4. KẾT LUẬN

Trong dung dịch trung tính KCl hoặc NaCl, nitrat bị khử điện hóa trên điện cực đồng và điện cực đồng biến tính bởi polypyrrole. Tuy nhiên, khác với điện cực Cu, ngay cả khi không có clorua hiện diện trong dung dịch, nitrat vẫn bị khử trên điện cực Cu/Ppy.

NaCl làm tăng dòng khử nitrat trên cả hai điện cực Cu và Cu/Ppy, tuy nhiên NaCl làm giảm hoạt tính của điện cực Cu/Ppy đối với phản ứng khử nitrat theo thời gian điện phân.

Sản phẩm điện phân dung dịch nitrat trên điện cực Cu/Ppy không có nitrit.

### LECTROREDUCTION OF NITRATE IONS ON COPPER AND COPPER MODIFIED BY POLYPYRROLE ELECTRODES

Nguyen Viet Thinh<sup>(1)</sup>, Le Viet Hai<sup>(2)</sup>, Bui Nhat Nguyen<sup>(2)</sup>, Dang Thi Kim Thoa<sup>(2)</sup>, Nguyen Thi Phuong Thoa<sup>(2)</sup>

(1) Tiền Giang University

(2) University of Natural Sciences, VNU-HCM

**ABSTRACT:** The electroreduction of nitrate ions on copper (Cu) and copper modified by polypyrrole (Cu/Ppy) electrodes in KCl and NaCl aqueous solutions were studied using cyclic voltammetric (CV) techniques. Nitrate reduction occurred on both electrodes at cathodic potentials of ca. -0,80 V (SCE). Reduction current density reached maximum values at ca. -1,5 V (SCE) on Cu and -1,7 V on Cu/Ppy. In the KCl concentration range from 0 to 0.2 mol/l the reduction current of nitrate increased with KCl concentration. Nitrite was not found as a product of nitrate electroreduction on the Cu/Ppy electrode in studied aqueous solutions.

**Key words:** nitrate electroreduction, polypyrrole, copper modified electrode, neutral solution.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K. P. Cantor, *Cancer, Causes Control, Pap.*, 8, 292 (1997).
- [2]. J.F.E. Gootzen, P.G.J.M. Peeters, J.M.B. Dukers, L. Lefferts, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *J. Electroanal. Chem.*, 434, 171-183 (1997).

- [3]. J.F.E. Gootzen, L. Lefferts, J.A.R. van Veen, *Appl. Catal A: General.*, 188, 127-136 (1999).
- [4]. G.E. Dima, A.C.A. de Vooyo, M.T.M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, 15, 554-555 (2003).
- [5]. M.T. de Groot, M.T.M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, 562, 81-94 (2004).
- [6]. Keijiro Tada, Toshikazu Kawaguchi, Katsuaki Shimazu, *J. Electroanal. Chem.*, 572, 93-99 (2004).
- [7]. Francisco Armijo, Mauricio Isaacs, Galo Ramirez, Ejnar Trollund, Josefina Canales, Maria J. Aguirre, *J. Electroanal. Chem.*, 566, 315-322 (2004).
- [8]. A.C.A. de Vooyo, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *J. Molecular Catal. A: Chemical*, 154, 203-215 (2000).
- [9]. J. O'M. Bockris and J. Kim, *J. Electrochem Soc.*, 143, 3801 (1996).  
A. Pinta, J. Batista, J. Levee, T. Kajiuchi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 11, 81-98 (1996).
- [10]. M. Hahnlein, U. Prusse, S. Horold, K.D. Vorlop, *Chem. Ing. Tech.*, 69, 90-93 (1997).
- [11]. A.C.A. de Vooyo, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *J. Molecular Catal. A: Chemical.*, 154, 203-215 (2000).
- [12]. Innocenzo G. Casella, Maria Gatta, *J. Electroanal. Chem.*, 568, 183-188 (2004).
- [13]. Mohamed S. El-Deab, *Electrochimica Acta.*, 49, 1639-1645 (2004).
- [14]. J. W. Peel, K.J. Reddy, B.P. Sullivan, J.M. Bowen, *Water Research.*, 37, 2512-2519 (2003).
- [15]. M. Paidar, K. Bouzek, H. Bergmann, *Chem. Eng. J.*, 85, 99-109 (2002).
- [16]. D. De, J. D. Englehardt, and E. Kalu, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 4224 (2000).
- [17]. D. De, E.E. Kalu, P.P. Tarjan, J.D. Englehardt *Chem. Eng. Tech.* 27, 56-64 (2004).
- [18]. Đặng Thị Kim Thoa, *Khóa luận tốt nghiệp*, ĐHKHTN, ĐHQG TP.HCM, 02/2006.
- [19]. Bùi Nhật Nguyên, *Khóa luận tốt nghiệp*, ĐHKHTN, ĐHQG TP.HCM, 08/2006.
- [20]. Nguyễn Việt Thịnh, Nguyễn Thị Phương Thoa, Lê Quốc Hùng, *Tuyển tập các công trình khoa học hội nghị toàn quốc điện hóa và ứng dụng lần thứ 2, Hà Nội tháng 11-2006*, 188-193 (2006).
- [21]. N.V. Thinh, N.T.P. Thoa, L.Q. Hung, *Vietnamese Journal of Chemistry*, Vol. 45, No. 2, 213-218 (2007).
- [22]. Đào Thu Oanh, *Khóa luận tốt nghiệp*, ĐHKHTN, ĐHQG TP.HCM, (2006).