

Nghiên cứu sự tạo phức giữa Y(III) với thuốc thử 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol bằng phương pháp hấp thụ phân tử

Hoàng Thị Trang¹, Nguyễn Văn Cần², Nguyễn Đình Luyện^{1*}, Phạm Yên Khang^{1*}

¹Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

²Trường Đại học Nông lâm, Đại học Huế

Ngày nhận bài 15.1.2015, ngày chuyển phản biện 15.1.2015, ngày nhận phản biện 26.2.2015, ngày chấp nhận đăng 31.3.2015

Sự tạo phức giữa Y(III) với 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol (3-Met-PAR) đã được nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử. Phức màu Y(III)-(3-Met-PAR) có thành phần 1:2 tạo thành ở khoảng pH thích hợp là 9,0÷11,0 và có bước sóng hấp thụ cực đại tại 495 nm, trong khi thuốc thử 3-Met-PAR hấp thụ ở 414 nm. Cơ chế tạo phức đã được nghiên cứu và các thông số tạo phức đã được xác định với $\epsilon = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ l.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lg K_p = 5,9 \pm 0,2$ và $\lg \beta = 22,2 \pm 0,3$. Phức bền theo thời gian và tuân theo định luật Lambert - Beer trong một giới hạn khá rộng.

Từ khóa: định luật Lambert - Beer, phức chất, quang phổ hấp thụ phân tử, Yttri, 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol.

Chỉ số phân loại 2.4

STUDY ON THE COMPLEXATION OF Y(III) WITH REAGENT 4-(3-METHYL-2-PYRIDYL-AZO) RESORCINOL BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Summary

The complexation of Y(III) with 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol (3-Met-PAR) has been investigated by spectrophotometric method. The Y(III)-(3-Met-PAR) colour complex, with the composition 1:2, is formed most favourably at pH = 9.0÷11.0 and has the absorption maximum wavelength at 495 nm whereas that of 3-Met-PAR is at 414 nm. The mechanism of complexation has been studied, the parameters of complexation have been found with molar absorption coefficient $\epsilon = (1.0 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ l.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lg K_p = 5.9 \pm 0.2$ and $\lg \beta = 22.2 \pm 0.3$. It has been shown that the complex of Y(III)-(3-Met-PAR) is stable with time in accordance with the Lambert - Beer's law in a rather large limit interval.

Keywords: Lambert - Beer's law, complex, spectrophotometric, Yttri, 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol.

Classification number 2.4

Mở đầu

Yttri là một trong những nguyên tố đất hiếm được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp, nông nghiệp, y học [6] và có khả năng tạo phức tốt với các phối tử vô cơ, hữu cơ [7]. Các nghiên cứu trước đã cung cấp kết quả nghiên cứu sự tạo phức giữa một số ion kim loại với 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol (3-Met-PAR) [1, 2, 3, 4, 5, 10]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiếp tục cung cấp kết quả nghiên cứu sự tạo phức giữa Y(III) với 3-Met-PAR bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử và thăm dò khả năng sử dụng phức tạo thành vào mục đích phân tích.

Thực nghiệm

Dung dịch $Y(NO_3)_3$ được pha chế bằng cách hòa tan một lượng Y_2O_3 (Hãng Merck, CHLB Đức) tương ứng trong dung dịch axit HNO_3 đậm đặc (có độ sạch PA). Nồng độ Y(III) được xác định bằng phương pháp chuẩn độ dùng chất chuẩn DTPA (axit dietylen triamin pentaaxetic) với chỉ thị Arsenazo III trong môi trường đệm axetat ở pH thích hợp. Nồng độ Y(III) trong dung dịch có nồng độ bé (khi giải chiết pha hữu cơ) được xác định bằng phương pháp đo quang với thuốc thử 3-Met-PAR. Dung dịch 3-Met-PAR (khá bền theo thời gian, sử dụng trong 1 tháng) được pha chế bằng cách cân một lượng chính xác 3-Met-PAR trên cân phân tích, sau đó hòa tan

* Tác giả chính: Tel: 0914145065, Email: luyensp@yahoo.com; Tel: 0979656970, Email: yenkhang1987@gmail.com

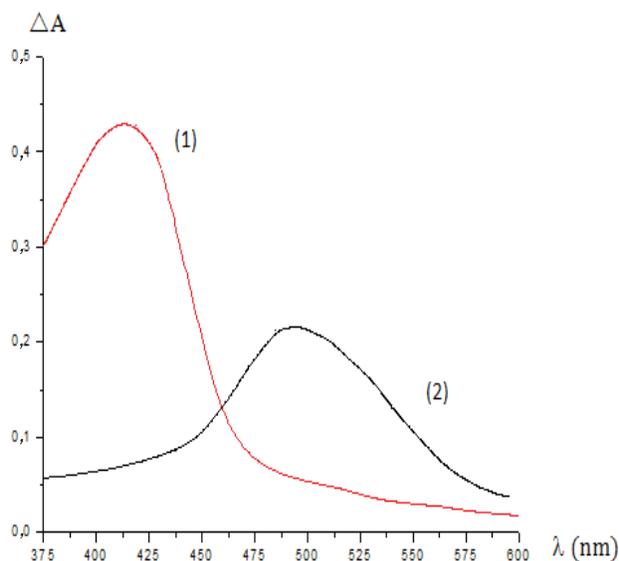
bằng nước cất và định mức đến vạch. Nồng độ ban đầu của 2 dung dịch này là $1.10^{-3}M$. Các dung dịch loãng hơn được pha chế từ dung dịch gốc. Các hoá chất được pha chế từ hoá chất tinh khiết phân tích của Hãng Merck. Độ pH của dung dịch được đo trên máy model pH5 (5-Martini Instrument, Rumani). Độ hấp thụ quang của dung dịch được đo trên máy UV Mini 1240 của Hãng Shimadzu (Nhật Bản).

Dung dịch phức Y(III)-(3-Met-PAR) cũng như dung dịch 3-Met-PAR được pha chế trong bình định mức 10 ml bằng cách lấy chính xác thể tích dung dịch các chất để được nồng độ cần pha; thêm nước cất 2 lần cho tới vạch và đo pH, dùng NaOH hoặc HNO_3 để điều chỉnh pH cần thiết, chuyển dung dịch vào cuvet và đo độ hấp thụ quang.

Kết quả và thảo luận

Sự tạo phức trong hệ Y(III)-(3-Met-PAR)

Phổ hấp thụ của dung dịch thuốc thử 3-Met-PAR và dung dịch phức Y(III)-(3-Met-PAR) ở pH = 10,0 với $C_{Y(III)} = 2.10^{-5}M$, $C_{3-Met-PAR} = 4.10^{-5}M$ được thể hiện ở hình 1.

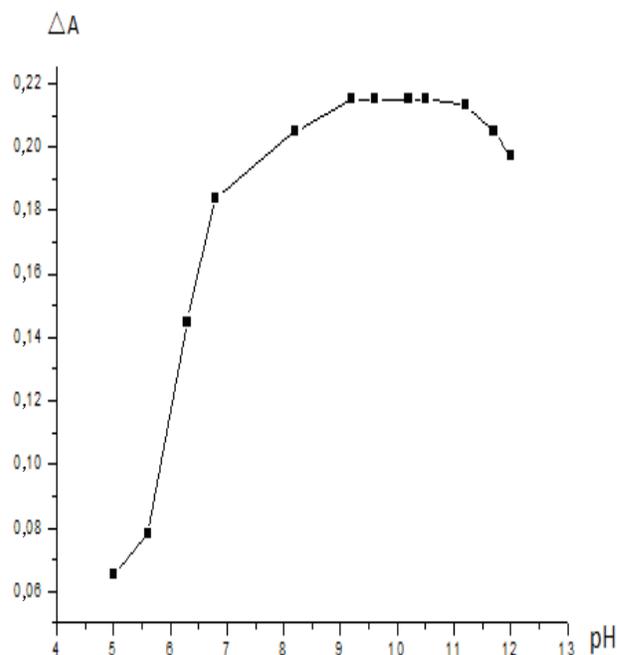


Hình 1: phổ hấp thụ electron của dung dịch 3-Met-PAR (1) và dung dịch phức Y(III)-(3-Met-PAR) (2)

Từ hình 1 cho thấy, dung dịch thuốc thử 3-Met-PAR có độ hấp thụ quang cực đại tại $\lambda_{max} = 414$ nm, sự hấp thụ của phức giữa Y(III) với 3-Met-PAR chuyển về bước sóng dài hơn và có cực đại ở bước sóng $\lambda_{max} = 495$ nm. Sự dịch chuyển bước sóng hấp thụ cực đại chứng tỏ đã có sự tạo phức đơn phối tử giữa Y(III) với 3-Met-PAR. Giá trị $\lambda = 495$ nm được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của phức vào thời gian và pH

Kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của phức Y(III)-(3-Met-PAR) vào thời gian cho thấy, phức ổn định sau 10 phút pha chế và bền theo thời gian. Ảnh hưởng của pH đến độ hấp thụ quang của phức được thể hiện ở hình 2.

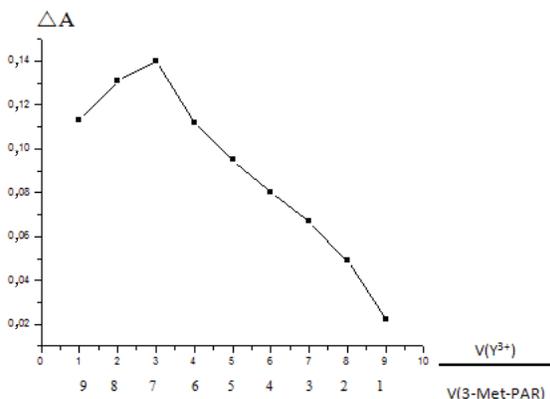


Hình 2: sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của phức vào pH

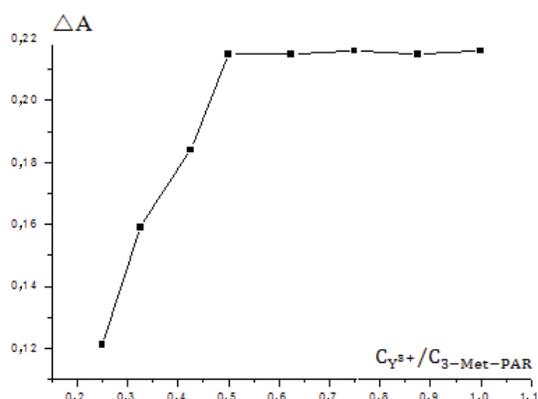
Kết quả ở hình 2 cho thấy, khoảng pH thích hợp của sự tạo phức là $9,0 \pm 11,0$. Khi pH < 9,0 và khi pH > 11,0 thì xảy ra sự proton hóa thuốc thử và sự tạo phức hydroxo kim loại, một cách tương ứng. Điều này dẫn đến độ hấp thụ quang của phức giảm đáng kể. Vì vậy, các thí nghiệm tiếp theo được thực hiện ở pH = 10,0 và đo sau 10 phút pha chế.

Xác định thành phần phức Y(III)-(3-Met-PAR)

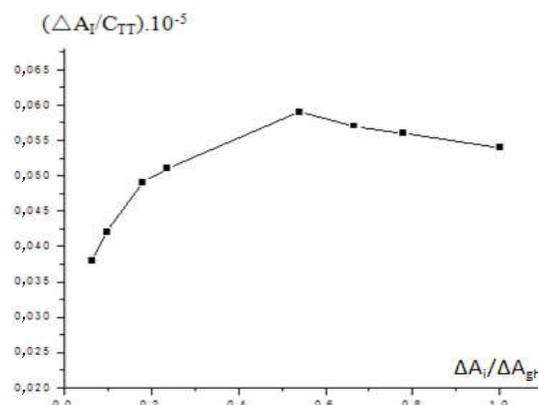
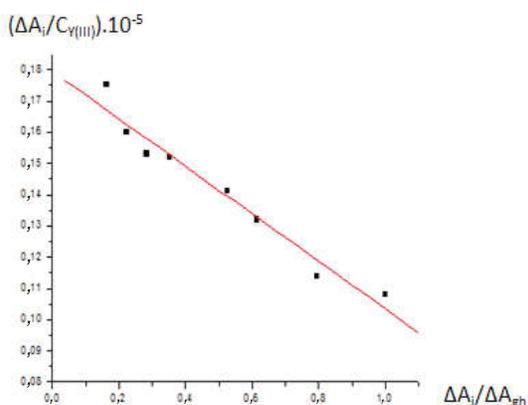
Kết quả xác định thành phần phức theo phương pháp hệ đồng phân tử gam và phương pháp tỷ số mol được thể hiện ở hình 3 và 4. Từ hình 3 và 4 cho thấy, phức tạo thành có tỷ lệ Y(III):(3-Met-PAR) = 1:2. Để biết phức tạo thành là đơn nhân hay đa nhân, chúng tôi dùng phương pháp Staric-Bacbanen [8], kết quả nhận được là $m = 1$, $n \approx 2$ (hình 5). Vậy phức chất tạo thành là đơn nhân, tương tự như thuốc thử PAR.



Hình 3: xác định thành phần phức theo phương pháp hệ đồng phân tử gam



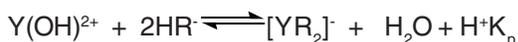
Hình 4: xác định thành phần phức theo phương pháp tỷ số mol



Hình 5: xác định thành phần phức theo phương pháp Staric-Bacbanen

Nghiên cứu cơ chế tạo phức và xác định các trị số ϵ , β , K_p

Phương pháp nghiên cứu cơ chế tạo phức trong hệ Y(III)-(3-Met-PAR) theo [8], kết quả cho thấy, ion kim loại đi vào phức dạng Y^{3+} , thuốc thử 3-Met-PAR đi vào phức dạng R^{2-} . Ở pH thích hợp, ion kim loại tồn tại chủ yếu dạng $Y(OH)^{2+}$, thuốc thử ở dạng HR^- , nên phương trình phản ứng tạo phức có thể viết:

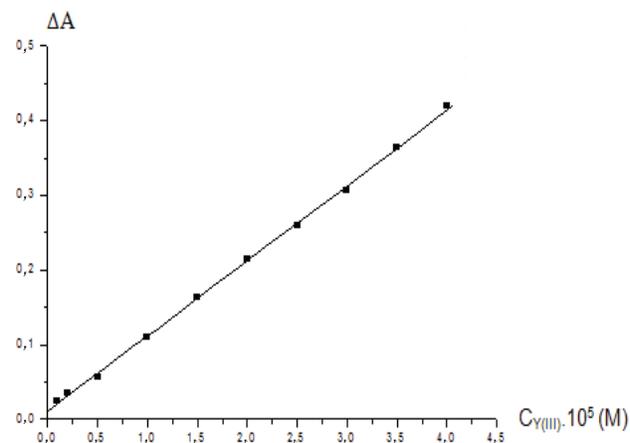


Hệ số hấp thụ phân tử gam của phức được xác định theo phương pháp Komar [8], thu được kết quả $\epsilon = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ l.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($n = 5$). Giá trị K_p và hằng số bền của phức (β) sau khi xử lý thống kê theo [9] thu được $\lg K_p = 5,9 \pm 0,2$ và $\lg \beta = 22,2 \pm 0,3$ ($n = 5$).

Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang vào nồng độ Y(III)

Kết quả nghiên cứu thể hiện ở hình 6 cho thấy, có quan hệ tuyến tính tốt giữa độ hấp thụ quang của

phức và nồng độ Y(III) với khoảng tuyến tính khá rộng $(0,1 \div 4,0) \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Phương trình đường chuẩn có dạng $\Delta A = 10056 C_{Y(III)} + 0,011$ ($R = 0,9996$) với $C_{Y(III)}$ là nồng độ mol/l của Y(III).



Hình 6: sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của phức $[YR_2]^-$ vào nồng độ Y(III)

Xác định Yttri bằng thuốc thử 3-Met-PAR khi nghiên cứu chiết bằng dung môi hữu cơ

Trong phương pháp chiết, hệ số phân bố D của

$$Yttri \text{ được tính theo công thức } D = \frac{C_{Y(\text{hữu cơ})}}{C_{Y(\text{vô cơ})}}$$

Kết quả tính hệ số phân bố theo 2 phương pháp khi khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit HX (axit axetic và các dẫn xuất clo của nó) đến hệ số D trong hệ $Y^{3+} - X^-$ (TPPO 0,1M + HDEHP 0,1M) - Toluene được ghi ở bảng 1. Ở đây, sai số q được tính theo

$$\text{công thức } q = \left| \frac{D_{tt} - D_{dq}}{D_{dq}} \right| \cdot 100\%, \text{ trong đó } D_{tt} \text{ là hệ}$$

số phân bố xác định được khi $C_{Y(\text{vô cơ})}$ tính theo phương pháp chuẩn độ; còn $C_{Y(\text{hữu cơ})}$ tính theo công thức $C_{Y(\text{hữu cơ})} = C_{Y(\text{ban đầu})} - C_{Y(\text{vô cơ})}$; D_{dq} là hệ số phân bố khi $C_{Y(\text{vô cơ})}$ tính theo phương pháp chuẩn độ; $C_{Y(\text{hữu cơ})}$ được xác định bằng cách giải chiết 5 lần bằng HNO_3 1M, tạo phức với 3-Met-PAR rồi đo quang để xác định nồng độ.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ HX đến hệ số D trong hệ $Y^{3+} - X^-$ (TPPO 0,1M + HDEHP 0,1M) - Toluene

TT		1	2	3	4	5	6	7
	$C_{HX} (M)$	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,5	2,00
CCl ₃ COOH	$D_{(tt)}$	2,426	2,194	1,970	1,860	1,574	1,199	0,902
	$D_{(dq)}$	2,434	2,179	1,957	1,852	1,560	1,188	0,889
	q%	0,33	0,68	0,66	0,43	0,89	0,92	1,44
CHCl ₂ COOH	$D_{(tt)}$	1,401	0,167	0,892	0,792	0,512	0,427	0,376
	$D_{(dq)}$	1,389	0,165	0,901	0,789	0,515	0,425	0,374
	q%	0,86	1,2	1	0,38	0,59	0,47	0,53
CH ₂ ClCOOH	$D_{(tt)}$	1,257	1,063	0,807	0,613	0,451	0,392	0,367
	$D_{(dq)}$	1,247	1,057	0,804	0,610	0,449	0,389	0,368
	q%	0,80	0,56	0,37	0,49	0,44	0,77	0,27
CH ₃ COOH	$D_{(tt)}$	1,126	1,002	0,723	0,643	0,504	0,398	0,312
	$D_{(dq)}$	1,129	0,997	0,716	0,645	0,501	0,393	0,309
	q%	0,27	0,50	0,97	0,31	0,60	1,26	0,96

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, hệ số phân bố D tính theo 2 phương pháp không khác nhau đáng kể (q < 1,5%), nghĩa là phương pháp đo quang ứng dụng phức tạo thành giữa Y(III) với 3-Met-PAR được chấp nhận. Đặc biệt, khi pha hữu cơ có nồng độ Yttri rất bé, phương pháp đo quang đã khẳng định được tính ưu việt, thuận lợi và nhanh chóng.

Kết luận

Có sự tạo phức giữa Y(III) với 3-Met-PAR, trong các điều kiện thích hợp, thành phần phức, cơ chế tạo phức, kết quả tính lgK_p , $lg\beta$, ϵ đã được nghiên cứu và xác định. Đã áp dụng kết quả nghiên cứu để xác định hàm lượng Yttri khi nghiên cứu chiết bằng dung môi hữu cơ cho kết quả tốt.

Tài liệu tham khảo

[1] Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Minh Đạo, Nguyễn Hữu Hiền (2010), "Nghiên cứu sự tạo phức của Fe(III) với 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp trắc quang", *Tạp chí Khoa học - Đại học Huế*, **59**, tr.81-86.

[2] Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Đức Vương, Phimpavong Kanit (2013), "Nghiên cứu sự tạo phức của Zn(II) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp trắc quang", *Tạp chí Khoa học - Đại học Huế*, **81(2)**, tr.85-91.

[3] Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Hữu Hiền, Nguyễn Thị Thùy Giang (2013), "Nghiên cứu sự tạo phức của Co(II) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp trắc quang", *Tạp chí Khoa học và Giáo dục - Trường Đại học Sư phạm Huế*, **26(2)**, tr.51-56.

[4] Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Đức Vương, Trần Kim Ngân (2013), "Nghiên cứu sự tạo phức giữa Ni(II) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp trắc quang", *Tạp chí Hóa học*, **51(6ABC)**, tr.455-458.

[5] Nguyễn Đình Luyện, Phạm Yên Khang, Trương Thị Huệ Anh (2014), "Nghiên cứu sự tạo phức giữa La(III) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử", *Tạp chí Khoa học - Đại học Huế*, **97(9)**, tr.125-133.

[6] Đặng Vũ Minh (1992), *Tình hình nghiên cứu công nghệ và ứng dụng đất hiếm*, Viện Khoa học Việt Nam, Trung tâm Thông tin Tư liệu.

[7] Hoàng Nhâm (2007), *Hóa học các nguyên tố chuyển tiếp*, Tập 3, Nhà xuất bản Giáo dục.

[8] Hồ Viết Quý (1999), *Các phương pháp phân tích quang học trong hoá học*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.

[9] Hồ Viết Quý (2010), *Cơ sở hoá học phân tích hiện đại*, Tập 4, Nhà xuất bản Đại học Sư phạm.

[10] Nguyễn Đức Vương, Nguyễn Đình Luyện, Trương Minh Hiếu (2012), "Nghiên cứu sự tạo phức của Cu(II) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo)rezocxin bằng phương pháp trắc quang", *Tạp chí Hóa học*, **50(3)**, tr.340-342.