

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC ĐƠN VÀ ĐA LIGAN TRONG HỆ METYLTHYMOL XANH (MTX) - Ti(IV)-HX (HX: AXIT TACTRIC)(H₂Tar) (AXIT XITRIC)(H₃Cit) BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG VÀ ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH

Đến Tòa soạn 6-3-2007

HỒ VIỆT QUÝ, ĐẶNG TRẦN XUÂN, VÕ TIẾN DŨNG

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

The first time multiligand complex formation in the system of Methylthymolblue (MTB) Zr(IV)-HX (HX: tartaric acid, citric acid) has been investigated by spectro-photometric method. Complex optimal conditions, composition, mechanism, quantitative parameters of multiligand complexes have been determined. Application possibility of multiligand complexes in analytical chemistry has been considered.

I - MỞ ĐẦU

Hiện nay ở nước ta nhiều vùng mỏ titan đang được khai thác để sử dụng và xuất khẩu. Trong quặng titan thường chứa zirconi. Việc xác định titan khi có mặt lượng lớn zirconi luôn là đề tài được các nhà hoá học phân tích quan tâm. Phương pháp trắc quang là phương pháp cho phép nhận được kết quả có độ chính xác, độ nhạy và độ chọn lọc khá cao nếu tìm được các điều kiện thực nghiệm tối ưu cho sự tạo phức và chiết phức.

Trong các công trình [1 - 3, 8] chúng tôi đã nghiên cứu sự tạo phức đơn và đa ligan trong hệ 4-(2-pyridilazo)-rezocxin(PAR)-Ti(IV)-HX (HX: axit axetic, monocloaxetic) [2]; Xilen da cam (XDC)-Ti(IV)-H₂O₂ [3] và XDC-Ti(IV)-HX (HX: axit axetic và các dẫn xuất của nó) [1]; XDC-Zr(IV)-axit tactric [8].

Trong bài báo này, chúng tôi thông báo các kết quả nhận được khi nghiên cứu sự tạo phức đơn và đa ligan trong các hệ metylthymol xanh (MTX)-Ti(IV)-HX (HX: axit tactric, axit xitric) bằng phương pháp trắc quang và ứng dụng phân

tích.

II - THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất và thiết bị

- Dung dịch Ti(IV) được pha chế từ dung dịch gốc TiCl₄ có độ sạch Pa, nồng độ chính xác được xác định bằng chuẩn độ EDTA dùng xilen da cam làm chỉ thị, pH = 2,0.

- Dung dịch metyl thymol xanh (MTX) loại Pa pha trong nước cất hai lần theo lượng cân chính xác.

- Dung dịch axit tactric, xitric loại Pa pha trong nước cất hai lần theo lượng cân chính xác.

- Các dung dịch NaOH, HCl loại Pa được dùng để điều chỉnh pH thích hợp.

- Thiết bị:

Cân phân tích STARTORIUS có độ chính xác ±0,1 mg.

Máy đo quang 160A.UV-Visble Recording SHIMADZU và máy JASCO-V-530 UV/Vis spectrophotometer (Nhật Bản).

Máy đo pH: PRECISA, pH 900 (Thụy Sĩ).

Máy cất nước hai lần HAMILTON (Anh).

2. Phương pháp nghiên cứu

- Trong quá trình nghiên cứu lực ion được giữ cố định $\mu = 0,1$ bằng KCl (loại PA).

- Sau mỗi lần chỉnh pH dung dịch được đun sôi để tăng tốc độ tạo phức, để nguội đến nhiệt độ phòng, định mức bằng nước cất hai lần có pH tương ứng.

- Dùng phương pháp trắc quang.

3. Xử lý kết quả

Các thông số về cơ chế tạo phức, hệ số hấp thụ phân tử ϵ_p , đường chuẩn được xử lý thống kê bằng MS-EXCEL và được tính toán theo ngôn ngữ lập trình PASCAL trên cơ sở các số liệu thực nghiệm ($\alpha = 0,95$).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

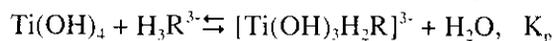
1. Kết quả nghiên cứu sự tạo phức đơn ligand trong hệ MTX-Ti(IV)

Tóm tắt kết quả: $\lambda_{\max} = 577$ nm; $\text{pH}_{\text{tr}} = 6,7 - 7,5$;

Phức màu xanh xám có mật độ quang ổn định trong vài giờ sau khi đun sôi, để nguội đến nhiệt độ phòng và định mức. Tỷ lệ các cấu tử tạo phức Ti(IV) : MTX = 1:1. Phức đơn ligand, đơn nhân (xác định bằng ba phương pháp khác nhau). Khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer: $(0,1-4,5) \cdot 10^{-5}$ M.

Hệ số hấp thụ phân tử $\epsilon_p = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$ (phương pháp Komar) [5].

Phương trình tổng quát của phản ứng tạo phức (qua việc xác định cơ chế phản ứng tạo phức):



Phương trình cơ chế tổng quát:

$$-\lg B = -\lg K_H + (4-n-i)\text{pH} \quad (1)$$

với $i = 0-4$; $n = 1-3$.

Ở đây:

$$B = \frac{(C_{\text{Ti(IV)}} - C_K)(C_{\text{H}_3\text{R}} - C_K) \cdot (A) \cdot (E)}{(B') \cdot (C) \cdot (D)} \quad (2)$$

$A = k_1 \cdot k_2 \dots k_{4-i}$; k_i là hằng số thủy phân của Ti(IV) [4].

$E = K_4 \cdot K_5 \dots K_i$; K_i là hằng số phân li axit của MTX [5].

$C = K_4 \cdot K_5 \cdot K_6$;

$$D = (1 + K_6^{-1} \cdot h + (K_6 K_5)^{-1} \cdot h^2 + (K_6 K_5 K_4)^{-1} \cdot h^3 + \dots + (K_6 K_5 \dots K_1)^{-1} \cdot h^6)$$

$$B' = (1 + k_1 h^{-1} + k_2 k_1 h^{-2} + \dots + k_1 k_2 k_3 k_4 h^{-4})$$

$$\lg K_p = 8,00 \pm 0,07; \lg \beta = 15,10 \pm 0,01.$$

2. Kết quả nghiên cứu sự tạo phức đa ligand trong hệ MTX-Ti(IV)-HX (HX: axit tactic và axit sunfosalixilic)

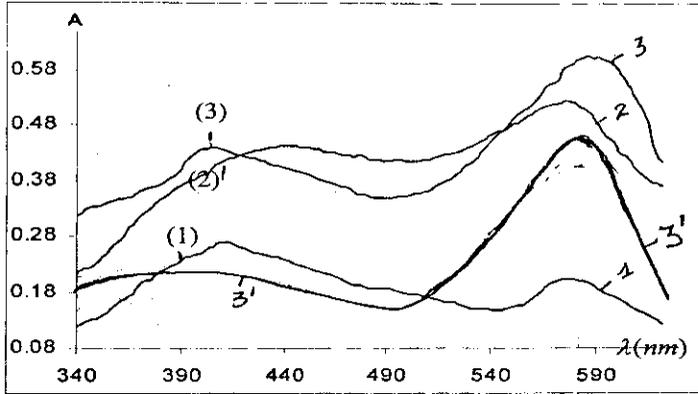
Hệ phức MTX-Ti(IV)-H₂Tar

Trên hình 1 ghi phổ hấp thụ electron của MTX và phức đa ligand MTX-Ti(IV)-H₂Tar ở pH = 7,0 (đo so với nước). Phổ hấp thụ của MTX có 2 cực đại ở $\lambda_{\max}^1 = 415$ nm và $\lambda_{\max}^2 = 580$ nm. Tuy nhiên khi đo mật độ quang của phức MTX-Ti(IV)-H₂Tar so với MTX thì cực đại $\lambda_{\max}^2 = 580$ nm hoàn toàn bị triệt tiêu, còn cực đại $\lambda_{\max}^1 = 415$ nm còn lại rất nhỏ, không ảnh hưởng đến mật độ quang của phức MTX-Ti(IV)-H₂Tar.

Bảng 1: Các tham số quang học của các phức đơn, đa ligand MTX-Ti(IV)-H₂Tar

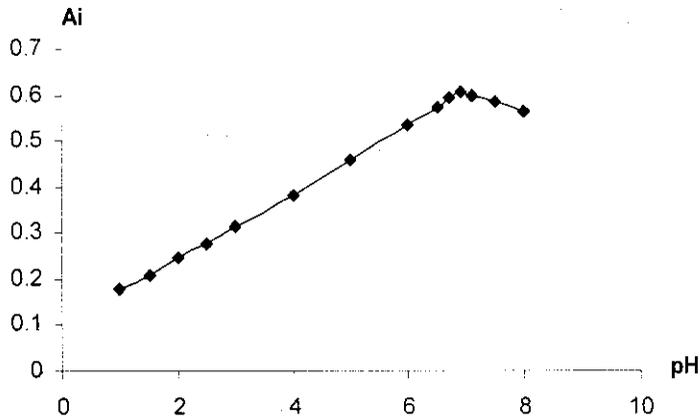
Dung dịch nghiên cứu	pH	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda_{\max}$ (nm)
MTX (1)	7,0	415	-
MTX-Ti(IV) (2)	7,0	577	-
MTX-Ti(IV)-H ₂ Tar (3) so với H ₂ O	7,0	599	184
MTX-Ti(IV)-H ₂ Tar (3') so với MTX	7,0	597	-

$\Delta\lambda_{\max} = 184$ nm, tại pH = 7,0 MTX là thuốc thử rất tốt cho phép xác định trắc quang vi lượng Ti. ở giá trị pH = 7,0 phức đơn và đa ligand của Zr không hình thành.



Hình 1: Phổ hấp thụ electron của MTX và phức đa ligand MTX-Ti(IV)-H₂Tar ở pH = 7,0
 $C_{\text{MTX}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{Ti(IV)}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{H}_2\text{Tar}} = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

(1): Phổ hấp thụ electron của MTX; (2): Phổ hấp thụ electron của MTX-Ti(IV); (3): Phổ hấp thụ electron của MTX-Ti(IV)-H₂Tar; (3'): Phổ hấp thụ electron của MTX-Ti(IV)-H₂Tar so với MTX



Hình 2: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức đa ligand MTX-Ti(IV)-H₂Tar vào pH

Từ đồ thị ta thấy $\text{pH}_{\text{tr}} = 6,7 - 7,1$.

Hình 3 trình bày sự phụ thuộc mật độ quang của phức đa ligand vào nồng độ H₂Tar. Đoạn đi xuống của đường cong sau lúc mật độ quang đạt giá trị cực đại có thể giải thích như sau: Khi tăng nồng độ H₂Tar có phản ứng tạo phức cạnh tranh Ti(IV)-H₂Tar không màu làm giảm nồng độ phức đa ligand MTX-Ti(IV)-H₂Tar.

Tỉ lệ các cấu tử trong phức đa ligand được xác định bằng 3 phương pháp độc lập nhau (phương pháp tỉ số mol, hệ đồng phân tử, Staricbachelor) [6] cho kết quả MTX:Ti(IV):H₂Tar = 1:1:1, phức đa ligand, đơn nhân.

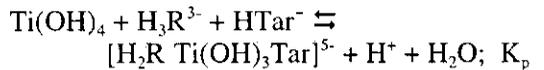
Khoảng nồng độ phức tuân theo định luật

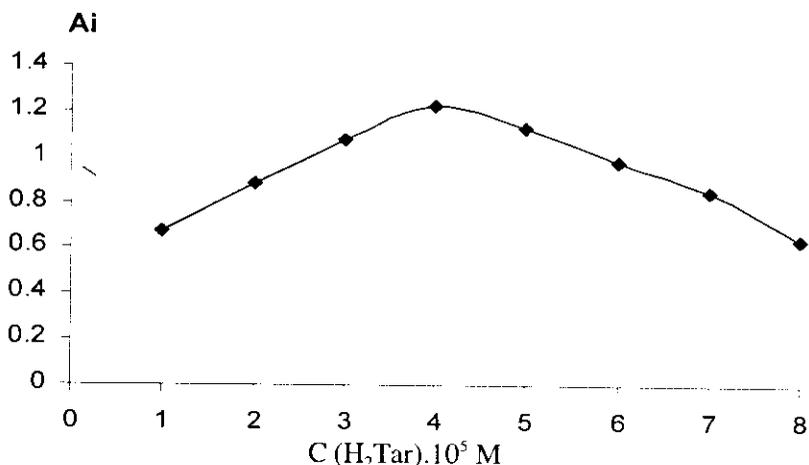
Beer: $(0,2-4,5) \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Hệ số hấp thụ phân tử của phức MTX-Ti(IV)-H₂Tar xác định bằng phương pháp Komar [7] cho kết quả: $\epsilon_p = (3,00 \pm 0,01) \cdot 10^4$

Nghiên cứu cơ chế tạo phức đa ligand MTX-Ti(IV)-H₂Tar

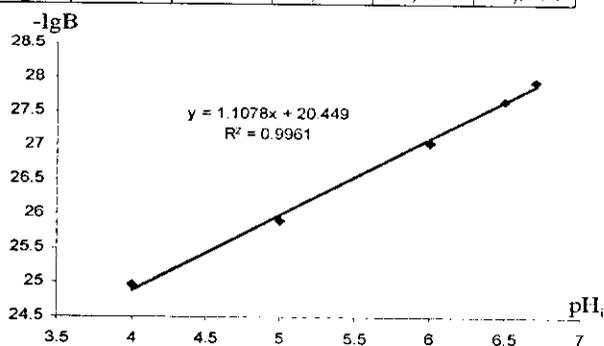
Từ các giản đồ phân bố của Ti(IV), MTX, H₂Tar, dựa trên phương trình tạo phức đa ligand tổng quát kết hợp với các định luật tác dụng khối lượng, định luật bảo toàn nồng độ ban đầu cho kết quả phương trình tạo phức đa ligand MTX-Ti(IV)-H₂Tar như sau:





Hình 3: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức đa ligan MTX-Ti(IV)-H₂Tar vào nồng độ H₂Tar

pH	4,0	5,0	6,0	6,5	6,7
Ai	0,38	0,46	0,536	0,574	0,595
-lgB	24,957	25,891	27,035	27,660	27,944



Hình 4: Đồ thị phụ thuộc -lgB vào pH của dung dịch

Việc xác định $\lg K_p$, $\lg \beta$ của phức đa ligan MTX-Ti(IV)-H₂Tar theo phương pháp Komar [7] ($n = 5$, $\alpha = 0,95$) cho kết quả: $\lg K_p = (6,20 \pm 0,03)$; $\lg \beta = (23,90 \pm 0,07)$

2.2) Hệ phức MTX-Ti(IV)-H₃Cit. Bằng phương pháp nghiên cứu tương tự như hệ MTX-Ti(IV)-H₂Tar ta thu được kết quả ghi ở bảng 3.

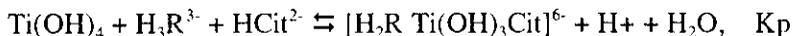
Bảng 3: Các đặc trưng quang học của phức đơn, đa ligan trong hệ Ti(IV) so với MTX và H₃Cit

Dung dịch nghiên cứu	pH	λ_{\max} , nm	$\Delta\lambda_{\max}$, nm
MTX (1)	7,0	435	-
MTX-Ti(IV) (2)	7,0	577	-
MTX-Ti(IV)-H ₃ Cit (3) so với H ₂ O	7,0	590	155

$\Delta\lambda_{\max} = 155$ nm, MTX là thuốc thử rất tốt cho phép xác định trắc quang vi lượng Ti. Khoảng pH tối ưu 7,0 - 7,6 trong các thí nghiệm chúng tôi giữ $\text{pH}_{\text{tr}} = 7,3$.

Tỉ lệ các cấu tử trong phức đa ligan được xác định bằng 3 phương pháp độc lập nhau (phương pháp tỉ số mol, hệ đồng phân tử gam, Staric - Bacbanel) [6] cho kết quả MTX:Ti(IV):H₃Cit=1:1:1, phức đa ligan, đơn nhân.

Phương trình tạo phức đa ligan MTX-Ti(IV)- H₃Cit :



Tính toán theo phương pháp Komar (n = 5, α = 0,95) cho kết quả lgKp = (3,80±0,07); lgβ = (23,60±0,02).

3. Định lượng titan khi có mặt lượng lớn ziriconi

Bảng 4: Ảnh hưởng của Zr(IV) trong phép xác định trắc quang Ti(IV)

$C_{\text{Ti(IV)}} \cdot 10^5 \text{ M}$	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
$C_{\text{Zr(IV)}} \cdot 10^5 \text{ M}$	0,0	20,0	40,0	60,0	80,0	140,0	160,0
ΔA_i	0,4870	0,4862	0,4850	0,4860	0,4902	0,4901	0,4890
Sai số, %	-	-0,164	-0,441	-0,205	+0,657	+0,637	+0,410

Như vậy ở pH = 7,3 ta có thể xác định trắc quang Ti(IV) khi có mặt lượng lớn Zr(IV) ($C_{\text{Zr(IV)}}/C_{\text{Ti(IV)}} = 80$ lần) với sai số q = ±1%.

các đối tượng phân tích có chứa lượng lớn ziriconi ($C_{\text{Zr(IV)}}/C_{\text{Ti(IV)}} = 80$ lần).

IV - KẾT LUẬN

1. Lần đầu tiên đã nghiên cứu sự tạo phức đơn và đa ligan trong các hệ MTX-Ti(IV), MTX-Ti(IV)-H₂Tar, MTX-Ti(IV)-H₃Cit bằng phương pháp trắc quang.

2. Đã xác định được các điều kiện tạo phức tối ưu, thành phần của phức MTX-Ti(IV)-H_mX = 1:1:1, phức đa ligan và đơn nhân. Đã xác định được cơ chế tạo phức, các tham số định lượng của phức đơn và đa ligan: (p, lgKp, lg(, khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer.

3. Các phức đa ligan trong hệ nghiên cứu có nhiều ưu điểm hơn phức đơn ligan:

Ở pH tối ưu của các phức đa ligan của Ti(IV) thì phức tương tự của ziriconi(IV) không tạo ra.

((max =155 nm, dùng MTX trong dạng phức đa ligan MTX-Ti(IV)-H₃Cit rất thuận lợi cho phép đo quang.

Các phức đa ligan có mật độ quang ổn định trong thời gian dài, có hằng số bền điều kiện lg(lớn, có hệ số hấp thụ phân tử lớn hơn nhiều so với phức đơn ligan cho phép dùng phức đa ligan không chỉ tăng độ chọn lọc mà còn tăng độ nhạy của phép xác định vi lượng titan.

4. Có thể sử dụng phức đa ligan trong các hệ nghiên cứu để xác định vi lượng của titan trong

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Hồ Viết Quý, Võ Tiến Dũng, Trần Đức Lượng. Hội nghị khoa học phân tích Hóa, Lý và Sinh học Việt Nam lần thứ hai, 14-15/12/2005, Hà Nội, 146 (2005).
- Hồ Viết Quý, Lê Thị Duyên, Võ Tiến Dũng. Tạp chí Khoa học, Trường ĐHSPT Hà Nội, số ĐB tháng 10/2006, ISSN 0868.3719 (2006).
- Hồ Viết Quý, Đặng Xuân Thư, Nguyễn Mạnh Hà. Tạp chí Khoa học, Trường ĐHSPT Hà Nội, số 4, 59 - 62 (2004).
- V. A. Nazarenko, V. P. Antonovich, E. M. Nevskaya. Gidrolizionov metallov razbavlennoch raxtvorch. Izd. Atomizdat, M (1979).
- L. G. Sillén, A. E. Martell. Stability constants of metal-ion complexes. The Chemical Society. Burlington House, London, W1VOBN (1971).
- M. I. Bulatov, I. P. Kalinkin. Practicheskoe rukovodstvo Po fotometrichek kim metodom analiza, xtr 241 - 255, L, Chimiya (1986).
- N. P. Komar. JACH, T. 5, No. 3, X (139 - 140) (1950).
- Hồ Viết Quý, Phạm Thị Hoàn, Võ Tiến Dũng. Tạp chí Khoa học, Trường ĐHSPT Hà Nội, số ĐB tháng 10/2006, ISSN 0868-3719 (2006).