

KHẢO SÁT QUÁ TRÌNH DỊCH CHUYỂN CỦA ION K^+ QUẢ RANH GIỚI PHA NƯỚC/NITROBENZEN KHI CÓ MẶT CHẤT MANG ION DIBENZO-18-CROWN-6

Đến Tòa soạn 24-5-2006

VŨ NGỌC THỦY, LÊ QUỐC HÙNG, VŨ THỊ THU HÀ

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

The first investigation of transfer of K^+ ion across the interface of water/nitrobenzene (NB) containing dibenzo-18-crown-6 ligands was performed by help of a homemade potentiostat with 4 electrodes. Cyclic voltammograms (CVs) were measured in background solutions of KCl 0.1 M in water and 0.05 M tetraphenylarsoniumtetraphenylborate (TPnATPB) in nitrobenzene (NB). Significant ohmic resistance in both water and NB phases was compensated by using the optimal software. An agreement between obtained results and previous studies was found as well. The results are able to employ for making ion-selective electrodes.

I - GIỚI THIỆU CHUNG

Việc nghiên cứu về cơ chế của sự vận chuyển của các ion qua màng tế bào, cơ chế hoạt động của các điện cực chọn lọc ion màng lỏng, sự vận chuyển của các ion trong các hệ chiết sử dụng dung môi hữu cơ... đã và đang được rất nhiều nhà khoa học trong nước cũng như trên toàn thế giới quan tâm. Có nhiều công bố tập trung vào việc nghiên cứu các quá trình trên ranh giới pha lỏng lỏng không trộn lẫn [1 - 7]. Nghiên cứu này bước đầu khảo sát các quá trình dịch chuyển của ion K^+ qua bề mặt phân cách giữa hai pha chất lỏng không trộn lẫn với hệ nước/nitrobenzen (NB), và khảo sát ảnh hưởng của sự có mặt của chất tạo phức lên quá trình chuyển của ion K^+ qua bề mặt phân cách giữa hai pha chất lỏng không trộn lẫn, đồng thời đánh giá khả năng nghiên cứu vấn đề này tại Việt Nam với các thiết bị và bình đo tự chế tạo.

Khi một hệ thống bao gồm hai pha chất lỏng không trộn lẫn tiếp xúc với nhau, tùy theo năng lượng Gibbs tiêu chuẩn của quá trình chuyển

giữa hai pha, các chất không tham gia vào các phản ứng, các chất tham gia vào phản ứng cũng như các sản phẩm của phản ứng, được chuyển dịch qua bề mặt phân cách giữa các pha (ở các mức độ khác nhau), cho đến khi hệ thống đạt tới một trạng thái cân bằng nhiệt động học [1 - 3]. Khi đó, hiệu điện thế Galvani $\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi$ (hiệu điện thế có được do các phân tử tích điện trong hệ chuyển qua bề mặt phân cách giữa pha α sang pha β) sẽ tiến tới một giá trị xác định phụ thuộc vào sự phân bố của các cấu tử có trong hệ [3, 4, 6]. Khi áp thế ngoài lên ranh giới hai pha, đối với hệ thuận nghịch nồng độ các ion trên ranh giới pha sẽ tuân theo phương trình Nernst [1, 2]:

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi = \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^{\alpha} / a_i^{\beta} \quad (1)$$

Trong đó:

- $\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi$ là chênh lệch thế giữa 2 pha chất lỏng không trộn lẫn α và β ;
- $\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi^{\circ}$ là các giá trị thế chuyển tiêu chuẩn

của cấu tử thứ i từ pha α sang pha β ;

- a_i^α và a_i^β là các hệ số hoạt độ của cấu tử trong hai pha α và β , z_i là điện tích của cấu tử, F là hằng số Faraday.

Khi $\Delta_\alpha^\beta \phi$ lệch khỏi giá trị thế cân bằng, quá trình chuyển ion qua ranh giới pha sẽ xảy ra.

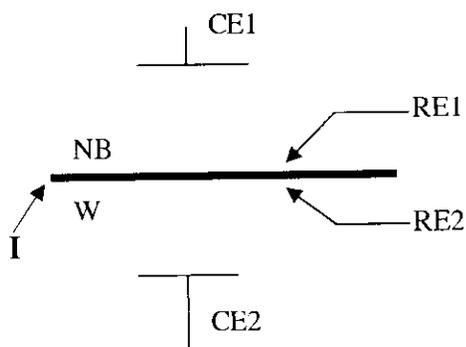
II - THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Các loại chất hữu cơ được sử dụng là nitrobenzen (NB) PA (Kanto chemical Co. Inc - Nhật Bản), Dibenzo-18-crown-6 (Wako Pure Chemical Industry Inc. Nhật Bản) và tetraphenylarsoniumtetraphenylborat (Dojindo - Nhật bản) loại siêu sạch của Nhật Bản. KCl loại PA (Trung Quốc). Nước sử dụng là nước cất hai lần, thường dùng ngay sau khi cất.

2. Thiết bị

Để đo sự dịch chuyển của ion K^+ qua bề mặt phân cách giữa hai pha nước/nitrobenzen cần sử dụng potentiostat bốn điện cực. Một bình đo



Sơ đồ nguyên tắc của hệ đo 4 điện cực dùng trong nghiên cứu đo thế dịch chuyển của ion K^+ ngang qua bề mặt phân cách nước/NB

NB: nitrobenzen

W: Nước

Hình 1: Sơ đồ bình đo được sử dụng trong thực nghiệm

I: Màng phân cách giữa hai pha NB/W không trộn lẫn

CE1: Điện cực đối thứ nhất (Pt)

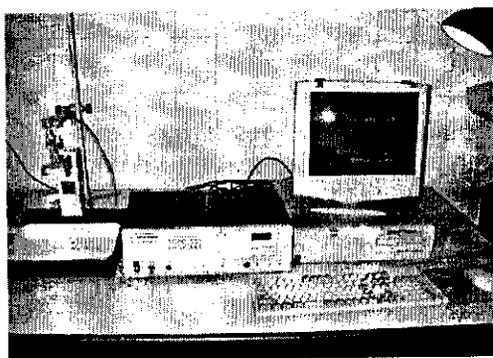
CE2: Điện cực đối thứ hai (Pt)

gồm bốn điện cực đã được thiết kế và chế tạo. Sơ đồ cấu tạo, cách sắp xếp hệ bốn điện cực trong bình đo và thiết bị đo tự chế tạo đi kèm được trình bày trên hình 1. Phần mềm đo cyclic voltammetry, potentiostatic, potentiodynamic, ngoài việc tự động điều khiển quá trình đo còn bổ sung thêm chức năng tự động bù điện trở. Chức năng này được thiết kế để sử dụng khi làm việc với hệ dung môi không nước có độ dẫn điện kém.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Quá trình chuyển của K^+ qua ranh giới hai pha nước/NB không có chất mang ion (ionophore)

Hệ nghiên cứu gồm có hai pha, trong đó pha nước có chứa KCl nồng độ 0,1 M. Do NB là dung môi không nước, nên khi đo điện hóa người ta phải bổ sung vào một lượng muối trợ tetraphenylarsoniumtetraphenylborat TPnATPB ($5 \cdot 10^{-2}$ M). TPnATPB trong NB phân ly thành $TPnA^+$ và TPB^- làm cho môi trường dẫn điện. Tuy nhiên, độ dẫn điện trong NB vẫn khá nhỏ nên cần sử dụng việc bù điện trở ohm tự động bằng phần mềm.



Ảnh chụp bình đo và hệ điện cực dùng trong thực nghiệm



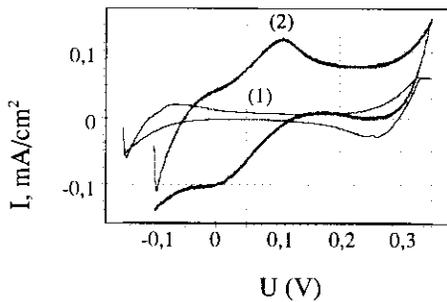
RE1: Điện cực so sánh thứ nhất (Ag/AgCl)

RE2: Điện cực so sánh thứ hai (Ag/AgCl)

Đường CV thu được bao gồm hai thành phần chính (hình 2, đường (1)), phần thứ nhất từ 0,0 V tới 0,18 V, đó là đường phân cực nằm ngang, tại đó không có sự dịch chuyển điện hóa nào xảy ra, tức là tại khoảng thế này, năng lượng cung cấp cho các ion không đủ để các ion K^+ có thể dịch chuyển qua ranh giới pha. Dòng điện khi đó chủ yếu để nạp điện cho lớp điện kép (dòng điện dung). Khi thế áp vào bề mặt phân cực quá 0,25 V thì năng lượng cung cấp cho sự dịch chuyển đủ lớn và ion K^+ dịch chuyển sang pha NB, khi giá trị thế nhỏ hơn -0,1 V thì đủ âm để cho ion tetraphenylarsonium dịch chuyển sang pha nước.

2. Quá trình chuyển của K^+ qua ranh giới hai pha nước/NB khi có chất mang ion dibenzo-18-crown-6 trong pha nitrobenzen

Cũng với hệ trên, khi cho thêm dibenzo-18-crown-6 nồng độ 10^{-3} M vào pha NB và quét thế tuần hoàn đơn từ -0,15 V đến 0,35 V, trên hình 3 (đường 2) trình bày phổ đồ CV của hệ thu được. Từ đó cho thấy rằng, với sự có mặt của dibenzo-18-crown-6, khả năng dịch chuyển của ion K^+ qua màng dễ dàng hơn, thế bắt đầu để K^+ chuyển từ nước sang NB dịch từ 0,25 V về 0,05 V, pic anốt của dòng chuyển K^+ nằm ở 0,1 V. Khi quét thế theo chiều ngược lại từ dương về âm, chúng ta thấy sự chuyển ngược trở lại của K^+ từ NB sang nước với pic catốt tại 0,04 V (hình 3). Đây là một quá trình thuận nghịch.



Hình 2: Phổ đồ CV của ion K^+ dịch chuyển ngang qua bề mặt phân cách giữa hai pha không trộn lẫn nước/NB của hệ khi được bù trừ khi không có (1) và có (2) chất mang ion dibenzo-18-crown-6 (2)

Cơ chế chuyển K^+ qua ranh giới giữa hai pha W/NB được giải thích như sau: Khi quét thế từ

phía âm sang phía dương trước khi K^+ từ trong môi trường nước dịch chuyển đến sát bề mặt nước/NB, ở đó nó được giải phóng khỏi lớp vỏ hydrat để chuyển vào NB. Ở trên ranh giới pha nước/NB tồn tại một cân bằng giữa K^+ trong nước và K^+ trong NB, tỷ lệ nồng độ của K^+ trong nước và trong NB luôn tuân theo phương trình Nernst như đã cho trong phương trình (1). K^+ trong NB tạo phức với dibenzo-18-crown-6 để tạo thành phức bền, tan trong NB. Quá trình tạo phức này làm cho nồng độ K^+ tự do trên ranh giới pha giảm đi và cân bằng chuyển dịch theo hướng chuyển K^+ từ pha nước sang pha NB. Khi quét thế từ phía dương về phía âm, quá trình diễn biến theo chiều ngược lại.

Các kết quả đo được phù hợp với những công bố trong bố trong nhiều năm qua của tác giả và các nhà khoa học khác trên thế giới [2, 5].

IV- KẾT LUẬN

Từ các kết quả đo cho thấy:

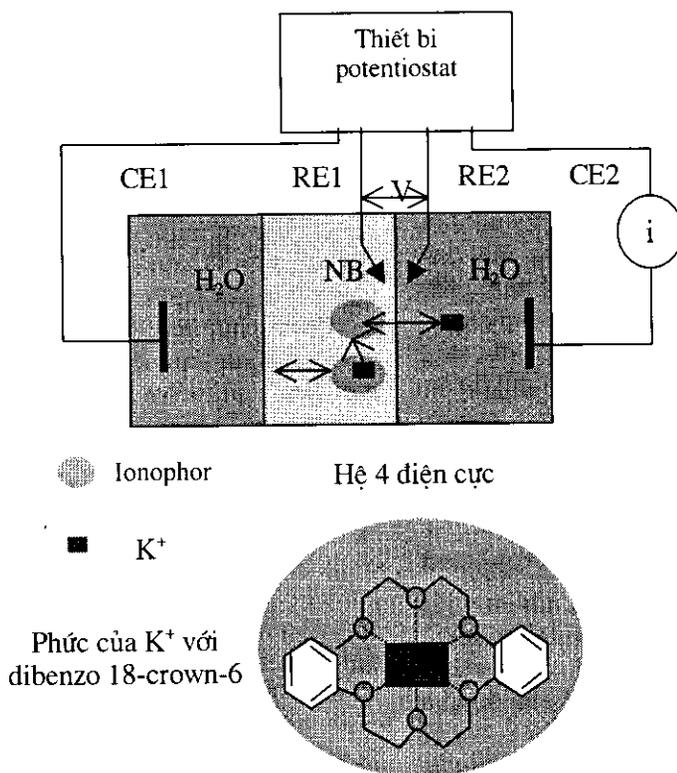
- Có thể khảo sát được quá trình dịch chuyển của ion K^+ qua bề mặt phân cách giữa hai pha nước nitrobenzen khi có chất tạo phức (chất mang ion) và hiểu được cơ chế của quá trình này;

- Các kết quả thu được trong điều kiện thí nghiệm phù hợp với các công bố trước đây trên thế giới;

- Bình đo điện hóa bốn điện cực, thiết bị đo CPAHH3 và phần mềm tự bố chính điện trở ohm cho phép khảo sát quá trình dịch chuyển của các ion ngang qua bề mặt phân cách giữa hai pha chất lỏng không trộn lẫn ở điều kiện trong phòng thí nghiệm tại Việt Nam, mở ra những khả năng nghiên cứu sâu hơn trong lĩnh vực chiết lỏng lỏng và khả năng sử dụng hệ bốn điện cực trong nghiên cứu điện trở của các loại màng;

- Nghiên cứu khả năng ứng dụng của hệ nước/NB trong việc chế tạo điện cực chọn lọc ion, màng lỏng - lỏng...

Lời cảm ơn: *Tập thể tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của Đề tài nghiên cứu cơ bản để thực hiện nội dung nghiên cứu trên.*



Hình 3: Cơ chế chuyển K⁺ qua ranh giới hai pha W/NB

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Homolka, Le Quoc Hung, A. Hofmanova, M. W. Khalil¹, J. Kyrota, V. Marecek, Z. Samec, S. K. Sen², M. Janda and I. Stibor, "Faradaic ion transfer across the interface of two immiscible electrolyte solutions: chronopotentiometry and cyclic Voltammetry" Suchbatarova 1905, CS-166 28 prague 6, opletalova 25, cs-110 00 prague 1, Czechoslovakia (1980).
2. E. Makrlik and Le Quoc Hung. J. Electroanal. Chem Vol. 158, P. 269 - 276 (1983).
3. Le Quoc Hung. Interfacial Potential and Distribution Equilibrium Between Two Immiscible Electrolyte Solutions, In the book Interfacial Catalysis, Edited by A. G. Volkov, Marcel Dekker. Inc. New York, Basel 2003.
4. E. Makrlik and Le Quoc Hung. J. Electroanal. Chem, Vol. 158, 277 - 284 (1983).
5. Emanuel Marklik,* Anna Hofmanova, and Le Quoc Hung. J. Colloid and interface Sci. Vol. 107, No. 1 (1985).
6. Le Quoc Hung. J. Electroanal Chem., Vol. 115, P. 159 - 174 (1980).
7. Le Quoc Hung, 1983 J. Electroanal Chem., 149, P. 1 - 14 (1983).