

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC ĐALIGAN TRONG HỆ METYTHYMOL XANH (MTX) - Zr(IV) - HX (HX: AXIT TACTRIC, SUNFOSALIXILIC) BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG VÀ ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH

Đến Tòa soạn 6-3-2007

HỒ VIỆT QUÝ, PHẠM THỊ HƯƠNG GIANG, VÕ TIẾN DŨNG

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

The first time multiligand complex formation in the systems methylthymol blue - Zr (IV) - HX (HX: acids tartaric, sunfosalicilic) has been investigated by spectrophotometric method. Complex optimal conditions, compositions, 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 đã có nhiều vùng mỏ chứa titan và ziriconi được khai thác để cung cấp cho thị trường trong nước và thế giới. Ziriconi là kim loại có nhiều ứng dụng quý giá vì có nhiều đặc tính như chống ăn mòn cao, độ bền cơ học lớn, được sử dụng trong kỹ thuật hạt nhân, kỹ thuật điện chân không, kỹ thuật vô tuyến v.v... Việc xác định vi lượng ziriconi trong các đối tượng chứa titan luôn là một đề tài mà các nhà hoá học phân tích rất quan tâm. Xuất phát từ các mục đích nói trên, chúng tôi đã nghiên cứu sự tạo phức đaligan trong hệ methylthymol xanh (MTX) - HX (HX: axit tactic, sunfosalicilic) và xem xét khả năng ứng dụng phân tích (Xác định vi lượng Ziriconi khi có mặt lượng lớn titan). Trong [5] chúng tôi đã nghiên cứu sự tạo phức đaligan trong hệ Xilen da cam (XDC) - Zr (IV) - HX (HX: axit tactic, sunfosalicilic, và các dẫn xuất clo của nó).

II - THỰC NGHIỆM

1. Hoá chất thiết bị

Dung dịch Zr (IV) được chuẩn bị từ muối

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ có độ sạch Pa.

Hoà tan $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ vào một lượng nhỏ HCl đặc, hoà tan tiếp bằng dung dịch HCl 1,0 M, định mức đến vạch. Nồng độ dung dịch Zr (IV) được kiểm tra lại bằng chuẩn độ EDTA dùng xilen da cam làm chỉ thị, môi trường axit HCl 0,01 M.

Dung dịch methylthymol xanh (MTX) loại Pa được pha trong nước cất hai lần

Dung dịch NaOH, HCl loãng loại Pa được dùng để chuẩn pH cần thiết cho dung dịch phức và thuốc thử (không dùng dung dịch đệm).

Các dung dịch axit tactic, sunfosalicilic được pha từ lượng chính xác với hoá chất loại Pa.

Thiết bị: Cân phân tích STARTORIUS có độ chính xác $\pm 0,1$ mg. Máy đo quang: UV - VIS, 160 A UV - VISBL Recoding 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

- Dùng phương pháp trắc quang.

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

3. Xử lý kết quả

Các thông số về cơ chế tạo phức: $-\lg B = f(\text{pH})$, đường chuẩn, xác định các tham số định lượng của phức (như hệ số hấp thụ phân tử của phức ϵ , hằng số cân bằng của phản ứng tạo phức K_p và hằng số bền điều kiện β được xử lý theo chương trình đã lập trình bằng ngôn ngữ Pascal (Xử lý thống kê với $\alpha = 0,95$) và tính toán trên chương trình Excel.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

Các điều kiện tạo phức đơn ligand tối ưu: $\lambda_{\max} = 560 \text{ nm}$; thời gian tạo phức tối ưu: 20 phút sau khi pha chế; khoảng pH tối ưu của sự tạo phức pH (1,2 ÷ 2,2).

Tỷ lệ các cấu tử trong phức được xác định theo 3 phương pháp độc lập nhau (Phương pháp tỷ số mol, phương pháp hệ đồng phân tử, phương pháp Staric - Bacbanel) [1] cho kết quả:

(Zr (IV) : MTX) = (1:1), phức đơn nhân, đơn ligand.

Hệ số hấp thụ phân tử của phức MTX - Zr (IV) xác định theo phương pháp N.P. Komar [2]: $\epsilon_p = (1,90 \pm 0,03) \cdot 10^4$.

$\lambda_{\max} \text{MTX} = 435 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\max} = 125 \text{ nm}$, MTX là thuốc thử tốt cho phép phân tích trắc quang xác định Zr (IV). Khoảng nồng độ Zr (IV) tuân theo định luật Beer: $(0,1 - 4,0) \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Phương trình phản ứng tạo phức (qua nghiên cứu cơ chế tạo phức):

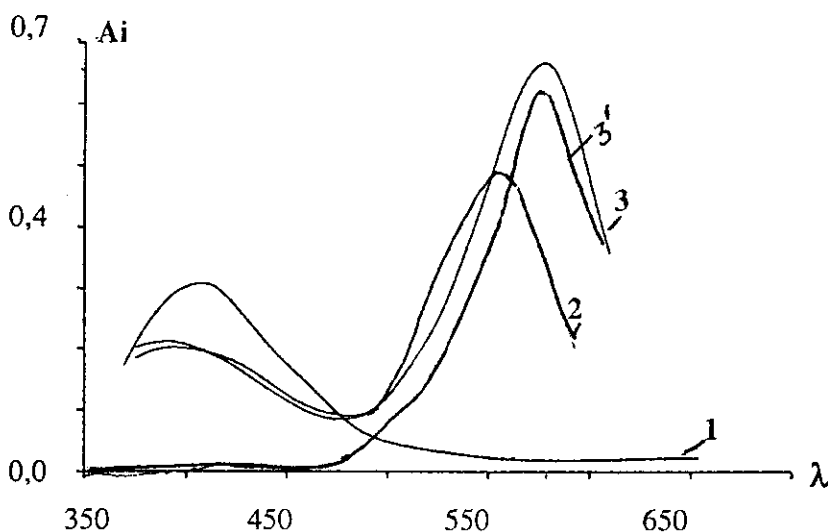
$\text{Zr}(\text{OH})_4 + \text{H}_6\text{R} \rightleftharpoons [\text{Zr}(\text{OH})_3\text{H}_4\text{R}]^+ + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$, K_p hằng số cân bằng của phản ứng tạo phức: $\lg K_p = (7,47 \pm 0,03)$.

Hằng số bền điều kiện của phức: $\lg \beta = (16,84 \pm 0,04)$.

2. Kết quả nghiên cứu sự tạo phức đaligan trong hệ MTX - Zr(IV) - HX (HX: axit tactic, sunfosalixilic)

a) Hệ phức MTX - Zr(IV) - H_2Tar

Trên hình 1 ghi phổ hấp thụ electron của MTX và phức đa ligand MTX - Zr(IV) - H_2Tar ở pH = 1,65.



Hình 1: Phổ hấp thụ electron của MTX và phức đa ligand MTX - Zr(IV) - H_2Tar

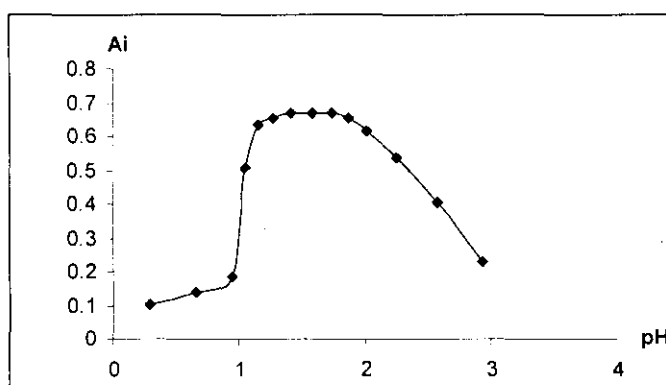
1. Phổ hấp thụ MTX ở pH = 1,65, $C_{\text{MTX}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 2. Phổ hấp thụ của phức MTX - Zr(IV) tại pH = 1,65; 3. Phổ hấp thụ của phức MTX - Zr(IV) - H_2Tar ; 3'. Phổ MTX - Zr(IV) - H_2Tar so với MTX ở pH = 1,65; $C_{\text{Zr}^{4+}} \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{MTX}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{Tar}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Trong bảng 1 có ghi các tham số đặc trưng của MTX và phức đaligan MTX - Zr(IV) - H₂Tar.

Bảng 1: Bước sóng hấp thụ cực đại của MTX và phức MTX - Zr(IV) - H₂Tar

Dung dịch nghiên cứu	pH	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\Delta\lambda_{\max}(\text{nm})$
MTX	1,65	435	
MTX - Zr(IV) - H ₂ Tar	1,65	572	137

Từ bảng 1 ta thấy, thuốc thử MTX là thuốc thử tốt cho phép xác định trắc quang vi lượng Ziriconi. Hình 2 cho thấy sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào pH dung dịch.



Hình 2: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức MTX - Zr(IV) - H₂Tar vào pH dung dịch

Từ hình 2 ta thấy khoảng pH tương ứng cho sự tạo phức: $\Delta\text{pH} = (1,0 - 2,5)$ phức đaligan có mật độ quang ổn định sau 20 phút từ lúc pha chế và ổn định trong thời gian dài (hơn 2 giờ). Rất thuận lợi cho việc xác định Zr (IV) bằng phương pháp trắc quang.

Tỷ lệ cấu tử MTX- Zr(IV) - H₂Tar (Xác định bằng ba phương pháp khác nhau) trong phức đaligan cho kết quả: MTX : Zr(IV) : H₂Tar = 1 : 1 : 1.

Trên hình 3 cho thấy: mặc dù axit tactric (H₂Tar) và phức của nó với Zr (IV) chỉ hấp thụ trong vùng phổ trước bước sóng $\lambda < 400 \text{ nm}$, tuy nhiên, sự tham gia của nó vào thành phần phức đa ligand làm tăng mạnh mật độ quang so với phức đơn ligand MTX-Zr(IV), cho phép dùng phức đaligan không những tăng độ chọn lọc (vì pH tạo phức ở vùng pH thấp) mà còn cho phép tăng độ nhạy của phép xác định vi lượng của Ziriconi bằng phương pháp trắc quang.

Trên hình 3, đoạn đường cong đi xuống sau

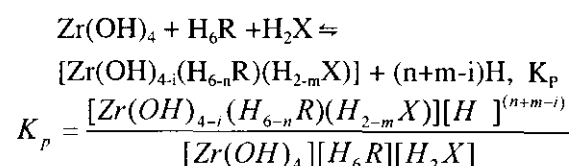
lúc đạt giá trị cực đại của mật độ quang có thể được giải thích như sau: khi nồng độ của H₂Tar tăng thì có phản ứng cạnh tranh tạo ra phức Zr(IV) - H₂Tar không hấp thụ ở $\lambda = 572 \text{ nm}$, do đó làm giảm mật độ quang của phức đaligan,

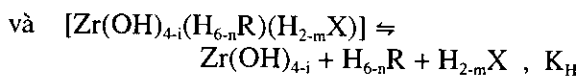
Phức đa ligand trong hệ MTX- Zr(IV) - H₂Tar là phức đơn nhân với tỷ lệ các cấu tử MTX: Zr(IV) :H₂Tar = 1:1:1 (theo phương pháp Staric - Bacbanel [1]).

Xác định cơ chế của phản ứng tạo phức đaligan:

Để đơn giản ta bỏ qua điện tích các phân tử trong hệ.

Từ phương trình tạo phức tổng quát (xuất phát từ giản đồ phân bố của Zr(IV) và MTX) ta có:





K_H - Hằng số không bền của phức đa ligand

Qua việc áp dụng các định luật tác dụng khối lượng và định luật bảo toàn nồng độ ban đầu, chúng tôi nhận được phương trình tổng quát để nghiên cứu cơ chế tạo phức đa ligand:

$$-\lg B = -\lg K_H + (4-n-m-i)\text{pH}; \text{ với } i = 1 \div 4; n = 1 \div 6; m = 1 \div 2.$$

Trong đó:

$$B = \frac{(C_{\text{Zr}} - C_K)(C_{\text{H}_6\text{R}} - C_K)(C_{\text{H}_2\text{X}} - C_K)(A)(D_1)(E_1)}{(B')(C).(D).(G).(F)}$$

Ở đây:

$$E_1 = K'_1 \cdot K'_X; A = k_1 \cdot k_2 \dots k_{4-i}; B' = 1 + k_1 h^{-1} + k_1 k_2 h^{-2} + k_1 k_2 k_3 h^{-3} + k_1 k_2 k_3 k_4 h^{-4}$$

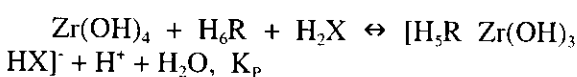
$$C = K_1 K_2 \dots K_6; D_1 = K_1 K_2 \dots K_{6-n};$$

$$G = 1 + K_2^{-1} h + (K_1 K_2)^{-1} h^2; F = K'_1 \cdot K'_2$$

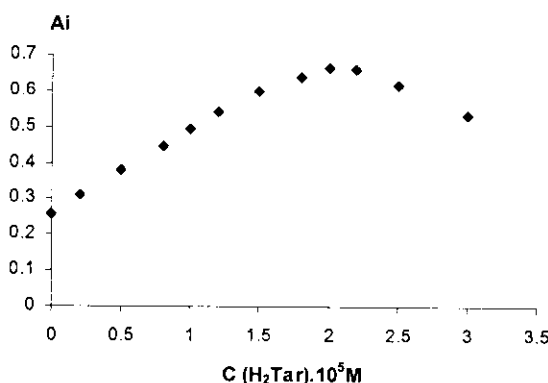
$D = 1 + K_6^{-1} h + (K_6 K_5)^{-1} h^2 + \dots + (K_6 K_5 \dots K_1)^{-1} h^6$
(k_i - Hằng số thủy phân; K_i - Hằng số phân ly MTX; K'_i - Hằng số phân ly của H_2X).

Xây dựng đồ thị phụ thuộc $-\lg B = f(\text{pH})$ (hình 4) ta thấy: khi cho các đại lượng n, m, i đồng thời biến thiên thì chỉ có trường hợp $i = 1, n = 1, m = 1$ cho tga của đường thẳng phụ thuộc $-\lg B = f(\text{pH})$ cho giá trị nguyên dương. ($\text{tga} = 0,9306 = 1; \text{tga} = 4-i-n-m = 4-1-1-1 = 1$). Các trường hợp khác bị loại do không đáp ứng điều kiện tga nguyên và dương.

Vậy phản ứng tạo phức đa ligand trong hệ MTX - Zr(IV) - H_2Tar :



Việc tính toán các đại lượng $\lg K_p$ và $\lg \beta$ của phức đa ligand cho kết quả: $\lg K_p = (11,5 \pm 0,2); \lg \beta = (32,1 \pm 0,2)$.



Hình 3: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức đa ligand MTX- Zr(IV) - H_2Tar vào nồng độ H_2Tar

Từ kết quả này cho thấy: phức đa ligand có hằng số bền điều kiện cao hơn nhiều so với phức đơn ligand MTX-Zr(IV).

Hệ số hấp thụ phân tử của phức đa ligand ϵ_p xác định theo phương pháp Komar [2] cho giá trị $\epsilon_p = (3,4 \pm 0,1) \cdot 10^4$. Giá trị ϵ_p phức đa ligand cao hơn nhiều phức đơn ligand $\epsilon_p = (1,90 \pm 0,03) \cdot 10^4$.

Dùng phức đa ligand cho phép tăng độ nhạy của phép xác định vi lượng của zirconium.

Trong tính toán, chúng tôi sử dụng các hằng số thủy phân của Zr(IV) theo [3], các hằng số

phân ly axit của MTX theo [4].

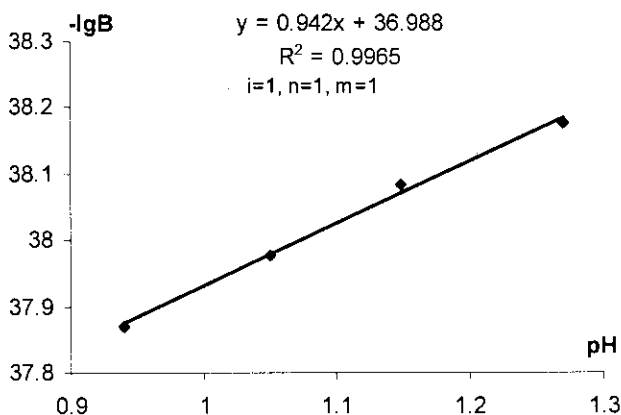
Khoảng nồng độ Zr(IV) tuân theo định luật Beer: $(0,2 \div 4,0) \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

2. Hệ phức MTX-Zr(IV)- H_2SS (axit sunfosalixilic)

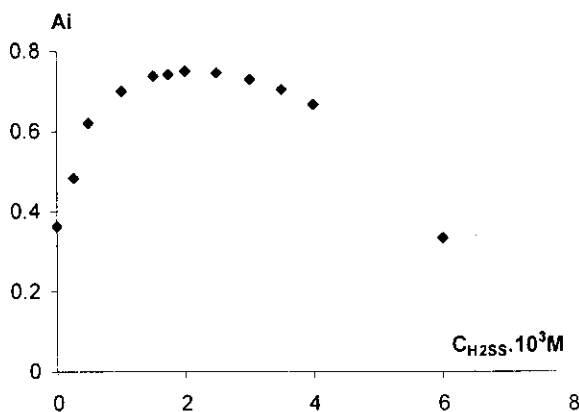
Việc nghiên cứu phức đa ligand trong hệ MTX-Zr(IV)- H_2SS được tiến hành tương tự trong hệ MTX-Zr(IV)- H_2Tar . Kết quả nghiên cứu cho thấy:

Các điều kiện tạo phức tối ưu: $\lambda_{\text{max}} = 579 \text{ nm}$; phức bền màu sau 20 phút pha chế, ổn định

hơn 2 giờ; pH tạo phức tối ưu từ 1,0 đến 2,2; 5).
nồng độ H_2SS gấp 100 lần nồng độ $Zr(IV)$ (hình



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



Hình 5: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức đa ligand MTX-Zr(IV)- H_2SS vào nồng độ H_2SS

Mặc dù axit sunfosalixilic và phức của nó với $Zr(IV)$ hấp thụ ánh sáng ở vùng $\lambda < 400$ nm, nhưng khi nó tham gia vào thành phần của phức đa ligand đã làm thay đổi mạnh mật độ quang so với phức đơn ligand MTX-Zr(IV). Dùng phức đa ligand cho phép tăng độ nhạy đáng kể khi xác định vi lượng của Ziriconi bằng phương pháp trắc quang.

Tỷ lệ các cấu tử MTX: $Zr(IV)$: H_2SS = 1:1:1, phức đa ligand, đơn nhân.

Phương trình phản ứng tạo phức đa ligand (bỏ qua điện tích) qua nghiên cứu cơ chế phản ứng tạo phức: $Zr(OH)_4 + H_6R + H_2SS \rightleftharpoons$



Khoảng nồng độ $Zr(IV)$ tuân theo định luật Beer: $(0,3 \div 4,5) \cdot 10^{-5} M$; $\epsilon_p = (4,4 \pm 0,1) \cdot 10^4$;

$$\lg K_p = (9,5 \pm 0,2); \lg \beta = (30,1 \pm 0,5).$$

3. Định lượng Ziriconi khi có mặt lượng lớn titan

a) Nghiên cứu ảnh hưởng của titan(IV) khi định lượng Ziriconi(IV) bằng phương pháp trắc quang

Kết quả nghiên cứu cho thấy: titan(IV) tạo phức với MTX và ligand H_2Tar ở pH = 7,0, ở giá trị pH này phức MTX-Zr(IV)- H_2SS không tạo

ra. Do vậy qua khảo sát thực nghiệm, chúng tôi nhận được tỷ lệ $C_{Ti^{4+}} \leq 100.C_{Zr^{4+}}$ thì phép xác định Zr(IV) trong mẫu nhân tạo cho sai số < 1,24%. Sự khác nhau giữa giá trị thực nghiệm ($\bar{X}$) và giá trị đã lấy (a) do nguyên nhân ngẫu nhiên ($t_{TN} < t_{LT}$; $\alpha = 0,95$; $n = 5$).

Vậy có thể áp dụng kết quả nghiên cứu để định lượng ziriconi trong các mẫu có chứa titan đến tỷ lệ cho phép $C_{Ti^{4+}} \leq 100.C_{Zr^{4+}}$.

IV - KẾT LUẬN

1. Lần đầu tiên đã nghiên cứu sự tạo phức đa ligand trong các hệ: MTX-Zr(IV)-HX (HX: axit tartaric, axit sunfosalixilic) bằng phương pháp trắc quang

2. Đã xác định các điều kiện tạo phức tối ưu, thành phần của phức MTX:Zr(IV):HX = 1:1:1, phức đa ligand, đơn nhân. Đã xác định cơ chế tạo phức đa ligand, xác định các tham số định lượng của phức: ϵ_p , $\lg K_p$, $\lg \beta$, khoảng nồng độ Zr(IV) tuân theo định luật Beer.

3. Phức đa ligand trong các hệ nghiên cứu có nhiều ưu điểm hơn phức đơn ligand MTX-Zr(IV):

- pH tạo phức tối ưu ở vùng pH thấp, cho phép loại trừ sai số do thủy phân, tăng độ chọn lọc của phép xác định trắc quang vi lượng Zr(IV)

- Các phức đa ligand có mật độ quang ổn

định trong thời gian dài, có hằng số bền điều kiện lớn hơn nhiều phức đơn ligand, cho phép tăng độ nhạy của phép xác định vi lượng ziriconi bằng phương pháp trắc quang.

4. Có thể dùng các phức đa ligand trong các hệ nghiên cứu để xác định vi lượng ziriconi trong các đối tượng phân tích có chứa lượng lớn titan ($C_{Ti^{4+}} \leq 100.C_{Zr^{4+}}$).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. I. Bulatov, I. P. Kalinkin. *Practicheskoe rukovodstvo Po fotometricheskim metodam analiza*, xtr 241 - 255, L, Chimiya (1986).
2. N. P. Komar. *JACH*, T. 5(3), X(139 - 140) (1950).
3. V. A. Nazarenko, V. P. Antonovich, E. M. Nevskaya. *Gidroliz ionov metallov v razbavlennoy rastvorach* Izd. Atomizdat, M (1979).
4. L. G. Sillén, A. E. Martell. *Stability constants of metal ion complexes*. The chemical society Burlington House, London, W1V0BN (1971).
5. Hồ Viết Quý, Võ Tiến Dũng, Lê Đình Vũ. *Tuyển tập công trình khoa học, Hội nghị khoa học Phân tích Hóa, Lý và Sinh học Việt Nam lần thứ hai*, Hà Nội, 14 - 15/12/2005, Tr. 151 (2005).