ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN VĂN ĐINH

NGHIÊN CỨU CHIẾT - TRẮC QUANG SỰ TẠO PHỨC ĐA LIGAN TRONG HỆ: 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTOL (PAN - 2) - Fe (III) - SCN^- VÀ ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH

Chuyên ngành: HOÁ PHÂN TÍCH
Mã số: 60.44.29

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HOÁ HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: GS.TS HỒ VIẾT QUÝ

THÁI NGUYÊN - 2010

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu - Đại học Thái Nguyên *http://www.lrc-tnu.edu.vn*

LỜI CẢM ƠN

Luận văn được hoàn thành tại phòng thí nghiệm Hoá phân tích và Hoá môi trường - khoa Hoá học - Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên.

Bằng tấm lòng trân trọng, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới GS.TS. Hồ Viết Quý - người đã giao đề tài, hướng dẫn khoa học, tận tình chỉ bảo em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Em xin trân trọng cảm ơn Ban chủ nhiệm khoa Hoá học và các Thầy Cô giáo trong tổ bộ môn Hoá phân tích và Hoá môi trường Trường Đại học sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho em hoàn thành luận văn.

Tôi xin chân thành cảm ơn BGH nhà trường nơi tôi công tác, các đồng nghiệp, bạn bè, người thân đã ủng hộ và động viên tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Thái Nguyên, ngày 15 tháng 7 năm 2010

NGUYỄN VĂN ĐINH

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU 1
Chương 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU 3
1.1. GIỚI THIỆU VỀ NGUYÊN TỐ SẮT 3
1.1.1. Vị trí, cấu tạo và tính chất của sắt 3
1.1.2. Tính chất vật lý của sắt 4
1.1.3. Tính chất hoá học của sắt Fe^{3+} 4
1.1.4. Các phản ứng tạo phức của sắt với các thuốc thử 5
1.1.5. Một số ứng dụng của sắt 14
1.1.6. Các phương pháp xác định sắt 16
1.2. TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG TẠO PHỨC CỦA PAN-2 18
1.2.1. Cấu tạo, tính chất vật lý của PAN - 2 18
1.2.2. Khả năng tạo phức của PAN- 2 19
1.3. SỰ HÌNH THÀNH PHỨC ĐA LIGAN VÀ ỨNG DỤNG CỦA NÓ TRONG HÓA PHÂN TÍCH 21
1.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU CHIẾT PHỨC ĐA LIGAN 23
1.4.1. Một số vấn đề chung về chiết 23
1.4.2. Các đặc trưng định lượng của quá trình chiết 25
1.5. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN PHỨC ĐA LIGAN TRONG DUNG MÔI HỮU CƠ 27
1.5.1. Phương pháp tỷ số mol 28
1.5.2. Phương pháp hệ đồng phân tử mol 29
1.5.3. Phương pháp Staric - Bacbanel 30
1.5.4. Phương pháp chuyển dịch cân bằng 33
1.6. CƠ CHẾ TẠO PHỨC ĐA LIGAN 35
1.7. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HỆ SỐ HẤP THỤ PHÂN TỬ CỦA PHỨC 37
1.7.1. Phương pháp Komar xác định hệ số hấp thụ phân tử của phức 37
1.7.2. Phương pháp xử lý thống kê đường chuẩn 39
1.7.3. Đánh giá kết quả phân tích 39

Chương II. KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM 41
2.1. Dụng cụ và thiết bị nghiên cứu 41
2.1.1. Dụng cụ 41
2.1.2. Thiết bị nghiên cứu 41
2.2. Pha chế hoá chất 41
2.2.1. Dung dịch Fe^{3+} 10^{-3} M 41
2.2.2. Dung dịch (PAN- 2) 10^{-3}M. 42
2.2.3. Dung dịch SCN^-: 3.10^{-1}M. (KSCN) 42
2.2.4. Các dung môi 42
2.2.5. Dung dịch hóa chất khác 42
2.3. Cách tiến hành thí nghiệm 43
2.3.1. Chuẩn bị dung dịch so sánh PAN- 2 43
2.3.2. Dung dịch các phức (PAN-2) - Fe^{3+} - SCN^- 43
2.3.3. Phương pháp nghiên cứu 43
2.4. Xử lý các kết quả thực nghiệm 44
Chương III. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN 45
3.1. NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC ĐA LIGAN (PAN-2)-Fe^{3+}-SCN^- TRONG DUNG MÔI HỮU CƠ 45
3.1.1. Nghiên cứu hiệu ứng tạo phức đa ligan 45
3.1.2. Dung môi chiết phức đa ligan (PAN-2) - Fe^{3+}- SCN^- 48
3.1.3. Nghiên cứu các điều kiện tối ưu cho sự tạo phức và chiết phức đa ligan (PAN-2)-Fe^{3+}- SCN^- 51
3.2. XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN PHỨC 59
3.2.1. Phương pháp tỷ số mol xác định tỷ lệ Fe^{3+}: (PAN-2) 59
3.2.2. Phương pháp hệ đồng phân tử mol xác định tỉ lệ $Fe^{3+:}$ (PAN-2) 61
3.2.3. Phương pháp Staric- Bacbanel 63
3.2.4. Phương pháp chuyển dịch cân bằng xác định tỉ số Fe^{3+}: SCN^- 66
3.3. NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ TẠO PHỨC (PAN-2)-Fe^{3+}- SCN^- 67
3.3.1. Giản đồ phân bố các dạng tồn tại của Fe^{3+} và các đa ligan theo pH 67
3.3.2. Giản đồ phân bố các dạng tồn tại của (PAN-2) theo pH 70
3.3.3. Giản đồ phân bố các dạng tồn tại của HSCN theo pH 72
3.3.4. Cơ chế tạo phức đa ligan (PAN-2)-Fe^{3+}- SCN^- 73

3.4. XÁC ĐỊNH CÁC THAM SỐ ĐỊNH LƯỢNG CỦA PHỨC (PAN-2)-Fe^{3+}- SCN^- THEO PHƯƠNG PHÁP KOMAR. 76
3.4.1. Tính hệ số hấp thụ mol ε của phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- theo phương pháp Komar 76
3.4.2. Tính các hằng số K_{cb}, K_{kb}, β của phức (PAN-2)-Fe^{3+}-SCN^- theo phương pháp Komar 77
3.5. XÂY DỰNG PHƯƠNG TRÌNH ĐƯỜNG CHUẨN PHỤ THUỘC MẬT ĐỘ QUANG VÀO NỒNG ĐỘ CỦA PHỨC 79
3.6. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG SẮT BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT - TRẮC QUANG 81
3.6.1. Xác định hàm lượng sắt trong mẫu nhân tạo bằng phương pháp chiết - trắc quang 81
3.6.2. Xác định hàm lượng sắt trong viên nang ferrovit - dược phẩm thái lan bằng phương pháp chiết - trắc quang 82
3.7. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH FE^{3+} BẰNG THUỐC THỬ (PAN-2) 84
3.7.1. Độ nhạy của phương pháp 84
3.7.2. Giới hạn phát hiện của thiết bị 84
3.7.3. Giới hạn phát hiện của phương pháp (Method Detection Limit MDL) 85
3.7.4. Giới hạn phát hiện tin cậy: Range Detection Limit (RDL) 86
3.7.5. Giới hạn định lượng của phương pháp (limit of quantitation) (LOQ) 86
KẾT LUẬN 87
TÀI LIỆU THAM KHẢO 89

MỞ ĐẦU

Sắt là nguyên tố đóng vai trò quan trọng trong các ngành công nghiệp cũng như trong đời sống sinh hoạt và phát triển của con người. Giới y học cho rằng sắt là một nguyên tố vi lượng không thể thiếu được trong cấu tạo cũng như quá trình sinh hoá của động, thực vật nói chung và con người nói riêng. Việc thiếu sắt có thể gây ra một số bệnh như đau đầu, mất ngủ... hoặc là giảm độ phát triển và trí thông minh của trẻ em, vì vậy họ cho rằng nếu cơ thể thừa sắt thì cũng không sao. Tuy nhiên gần đây các nhà khoa học mới khám phá ra được việc thừa sắt trong cơ thể là một trong những nguyên nhân chính dẫn đến hàng loạt bệnh nguy hiểm như đái đường, huyết áp... Việc thừa sắt có thể gây ra những tác động trực quan tới sinh hoạt của con người như gây ra mùi khó chịu, những vết ố trên vải, quần áo....Mặt khác sắt đi vào cơ thể theo hai đường ăn và uống, trong đó sắt cần bổ sung cho cơ thể thông qua đường nước uống đóng vai trò quan trọng, vấn đề được đặt ra là liệu việc nguồn nước cung cấp cho sinh hoạt có bị thừa hoặc thiếu sắt gây tác hại sức khoẻ hay không? Từ đó có biện pháp phòng ngừa kịp thời.

Do tầm quan trọng của sắt nên việc xác định hàm lượng sắt với hàm lượng nhỏ trong mọi đối tượng đặc biệt là trong nước vẫn được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học với mục đích kiểm soát hàm lượng sắt trong các đối tượng. Có nhiều phương pháp để xác định sắt tuy nhiên tuỳ từng loại mẫu hàm lượng cao hay thấp mà người ta sử dụng các phương pháp thích hợp như: Phương pháp thể tích, phương pháp hấp thụ nguyên tử (AAS), phương pháp trắc quang và một số phương pháp khác. Nhưng phương pháp trắc quang thường được sử dụng nhiều vì phương pháp này chưa hoàn toàn ưu việt nhưng có nhiều ưu điểm nổi bật như: Có độ lặp lại cao, độ chính xác và độ nhạy đạt yêu cầu phân tích, mặt khác phương pháp này với phương tiện máy

móc không quá đắt, dễ bảo quản cho giá thành phân tích rẻ và phù hợp với yêu cầu cũng như điều kiện của các phòng thí nghiệm của nước ta hiện nay.

Có khá nhiều công trình nghiên cứu phép xác định sắt bằng phương pháp trắc quang, tuy nhiên các công trình đó hoặc có độ chọn lọc thấp hoặc có độ nhạy không đạt yêu cầu phân tích một số đối tượng. Do đó cần có những giải pháp thích hợp với mục đích tăng độ nhạy và độ chọn lọc của phép xác định sắt. Thông thường người ta sử dụng các loại thuốc thử tạo phức màu với sắt đặc biệt là thuốc thử hữu cơ và thuốc thử vô cơ. Những công trình nghiên cứu sự tạo phức của sắt với các thuốc thử riêng (nghiên cứu sự tạo phức đơn ligan) có độ chọn lọc chưa cao độ nhạy chưa đạt yêu cầu các đối tượng phân tích vi lượng.

Xuất phát từ tình hình thực tế này, chúng tôi đã chọn đề tài: ***"Nghiên cứu chiết - trắc quang sự tạo phức đa ligan trong hệ: 1 - (2- pyridylazo) - 2 - naphthol (PAN -2) - Fe (III) - SCN^- và ứng dụng phân tích"***. Để làm đề tài cho luận văn tốt nghiệp với hi vọng tìm được phương pháp xác định hàm lượng sắt có độ chọn lọc và độ nhạy thoả mãn.

Những nhiệm vụ đặt ra cho đề tài

Trong phạm vi luận văn thạc sĩ hoá học, những nhiệm vụ được đặt ra cho việc nghiên cứu đề tài là:

1. Nghiên cứu một cách có hệ thống sự hình thành phức giữa Fe^{3+}- (PAN- 2) - SCN^- bằng phương pháp chiết - trắc quang.

2. Tìm các điều kiện tạo phức tối ưu, xác định thành phần, khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer, cơ chế tạo phức và các tham số định lượng của phức.

3. Xác định thành phần phức bằng các phương pháp độc lập, khác nhau.

4. Nghiên cứu cơ chế hình thành phức đa ligan.

5. Đánh giá độ nhạy của phương pháp chiết - trắc quang trong phép định lượng sắt.

Chương 1
TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. GIỚI THIỆU VỀ NGUYÊN TỐ SẮT [1, 2, 13, 22, 26,...35]

Sắt là kim loại phổ biến thứ hai (sau nhôm) trong tự nhiên và là nguyên tố đứng thứ tư về hàm lượng trong vỏ trái đất. Người ta cho rằng nhân của trái đất chủ yếu là sắt và niken. Sắt chiếm 4,7% (về khối lượng) trong vỏ Trái đất nó có bốn đồng vị bền: Fe (54), Fe (56) chiếm 91,68%, Fe (57), Fe (58). Các khoáng quan trọng của sắt: Mannhetit (Fe_3O_4) chứa 72% sắt, Hematit (Fe_2O_3) chứa 60% sắt, Pirit (FeS_2) và Xiđerit chứa 35% sắt. Có rất nhiều mỏ quặng sắt và sắt nằm dưới dạng khoáng chất với nhôm, titan, mangan.....sắt còn có trong nước thiên nhiên và trong thiên thạch sắt....

1.1.1. Vị trí, cấu tạo và tính chất của sắt

Kí hiệu: Fe

Số thứ tự 26

Khối lượng nguyên tử 55,847

Cấu hình electron: $[Ar]3d^6 4s^2$

Bán kính nguyên tử (A^0): 1,26

Trạng thái oxi hoá: +2, +3, +6

Bảng 1.1. Mức năng lượng ion hoá

Mức năng lượng ion hoá	I_1	I_1	I_1	I_1	I_1	I_1
Năng lượng ion hoá (eV)	7.9	16,18	30,62	56*	79*	103

Các giá trị chưa đủ độ tin cậy được đánh dấu *

1.1.2. Tính chất vật lý của sắt

Sắt là nguyên tố nằm ở phân nhóm VIII trong chu kỳ 4 của bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev. Sắt là kim loại có màu trắng xám, dễ rèn, dễ dát mỏng và gia công cơ học khác. Sắt có bốn dạng thù hình (dạng α, β, γ, δ) bền ở những nhiệt độ nhất định:

$$Fe_{\alpha} \xrightarrow{700^0 C} Fe_{\beta} \xrightarrow{911^0 C} Fe_{\gamma} \xrightarrow{1390^0 C} Fe_{\delta} \xrightarrow{1538^0 C} Fe_{lỏng}$$

Những dạng có kiến trúc kiểu lập phương tâm khối nhưng có kiến trúc khác nhau nên Fe_{α} có tính sắt từ và Fe_{β} có tính thuận từ: Fe_{α} khác với Fe_{β} là không hoà tan cacbon (C), Fe_{γ} có cấu trúc kiểu lập phương tâm diện và tính thuận từ, Fe_{δ} có cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối như Fe_{α} nhưng tồn tại đến nhiệt độ nóng chảy.

1.1.3. Tính chất hoá học của sắt Fe^{3+}

Số phối trí của Fe (III) là 4, 6 với sự phân bố 4 mặt. Trong dung dịch nước Fe (III) rất dễ thuỷ phân và tồn tại dưới dạng phức hiđroxo:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$$

$$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^{+} + 2H^+$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+$$

$$2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^{4+} + 2H^+$$

Trong môi trường axit có pH = 2 sắt tạo phức hiđroxo. Sắt (III) có phản ứng với axit mạnh, Fe (III) có tính oxi hoá mạnh. Vì số phối trí của sắt là 4, 6 nên phân bố theo hình tứ diện và bát diện.

$$Fe(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

Sắt (III) có nhiều khả năng hình thành phức nhiều nhân do hiện tượng polime hoá Fe có tính khử mạnh $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ có $E^0 = -0,44V$

Fe tan được trong các axit loãng, khử được nhiều ion kim loại tương ứng (Ag, Sb, Pb....). Trong dung dịch kiềm, khi đun nóng Fe khử H^+ của H_2O thành H_2 và các sản phẩm chính là Fe_3O_4 hoặc là $Fe(FeO_2)_2$ màu đen.

Trong môi trường axit Fe^{3+} có tính oxi hoá và Fe^{2+} có tính khử, Fe^{3+} có thể oxi hoá được nhiều chất khử (H_2S, I^-, Sn^{2+}, SO_2, $S_2O_3^{2-}$.....) và Fe^{2+} có thể khử được nhiều chất oxi hoá (MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, O_2, HNO_3.....) khi có các chất tạo phức mạnh với Fe^{3+}, tính khử của Fe^{2+} tăng lên, tính oxi hoá của Fe^{3+} giảm xuống. Ngoài ra sắt còn tạo nhiều muối ít tan, muối có màu và muối không màu.

1.1.4. Các phản ứng tạo phức của sắt với các thuốc thử

1.1.4.1. Thuốc thử 4 - (2-pyridylazo)- rezoxin PAR

Theo các tài liệu chúng tôi thống kê các tham số về phức sắt (III) -PAR được trình bày như sau:

Bảng 1.2. Các tham số định lượng phức sắt (III)-PAR

Ion	pH_{tu}	λ_{max}(nm)	$\varepsilon.10^4$	lgβ	Fe: R	TLTK
Fe^{3+}	8,0 ÷ 9,3	530	6,04			[27]
	4,0	517	4,2		1:2	[25]
		496	6,05	18,7	1:2	[29]
		720				

Các tham số định lượng của phức đơn ligan Fe^{3+} - PAR trong các công trình cho kết quả không giống nhau đặc biệt là các giá trị λ_{max}, ε hoặc chưa đủ giá trị hằng số bền.

1.1.4.2. Thuốc thử thioxianat (SCN^-)

Thioxianat là một thuốc thử nhạy đối với ion Fe (III), nó được sử dụng rộng rãi trong định tính và định lượng sắt, vì axit thixianic là một axit mạnh nên nồng độ SCN^- ít ảnh hưởng bởi pH trong dung dịch cường độ màu của phức Fe^{3+}-SCN^- phụ thuộc vào nồng độ SCN^-, pH và thời gian phản ứng. Theo Saclo và KabKo [35] phức Fe^{3+}-SCN^- hấp thụ cực đại ở 480nm, dung dịch phức Fe^{3+}-SCN^- bị giảm màu khi để ngoài ánh sáng, tốc độ giảm màu

chậm trong vùng axit yếu và nhanh khi nhiệt độ tăng. Khi có mặt H_2O_2 hoặc $(NH_4)_2S_2O_8$ càng làm cho cường độ màu và độ bền màu của phức giảm đi. Khi nồng độ SCN^- lớn không những nó làm tăng độ nhạy của phép đo mà còn loại trừ được sự ảnh hưởng của các ion F^-, PO_4^{3-} và một số ion khác tạo phức được với ion Fe^{3+}.

Trong môi trường axit có những ion gây ảnh hưởng đến việc xác định ion Fe^{3+}, bằng SCN^- như $C_2O_4^{2-}$, F^-. Ngoài ra còn có các ion tạo phức màu hay kết tủa với ion thioxianat như Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Ag^+, Hg^{2+}..... sự cản trở của ion Co^{2+} là do màu của bản thân nó, ta có thể loại trừ bằng cách chọn bước sóng đo thích hợp. Các ion Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}..... tạo phức với SCN^- sẽ làm giảm cường độ màu của phức Fe^{3+}-SCN^-. Do đó muốn sử dụng phương pháp này cần phải tách các ion gây ảnh hưởng đến màu của phức [22].

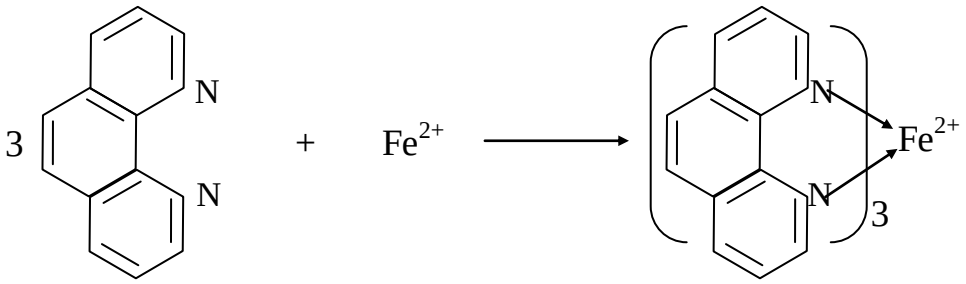
Phương pháp dùng thuốc thử SCN^- có giới hạn phát hiện, độ chính xác thấp nhưng được sử dụng rộng rãi vì phương pháp này đơn giản, nhanh, áp dụng được trong các dung dịch axit mạnh và là thuốc thử tương đối rẻ tiền. Phương pháp này xác định hàm lượng sắt từ 1ppm - 10ppm [16] người ta cũng đã sử dụng phức của Fe^{2+} với SCN^- để chiết lên dung môi hữu cơ nhằm tăng độ chọn lọc và độ nhạy của cho phép xác định Fe^{2+}. Trong nghiên cứu các tác giả này đã nghiên cứu thành công phép chiết Fe^{2+}-SCN^- lên dung môi hữu cơ bằng chất chiết tetrabutyl amoni sunfat (TBAS) bằng dung môi clorofom [22].

Cũng dựa trên cơ sở nghiên cứu trước đây về tạo phức màu giữa Fe và SCN^-, gần đây một số tác giả đã đề xuất một số phương pháp xác định sắt tổng và sắt (III) trong nước mưa cỡ ppb đây là phương pháp xác định sắt đơn giản, có độ nhạy vừa và độ chọn lọc cao. Phương pháp này dựa trên phản ứng tạo màu giữa Fe^{3+} và SCN^- với sự có mặt của một cation mang hoạt tính hoạt động bề mặt, ví dụ như cetyl pyridin clorua (CPC), trong môi trường axit HCl

đặc, sau đó chiết phức này với N-octyl axetmin bằng dung môi toluen hoặc clorofom. Hệ số hấp thụ phân tử của phức là $\varepsilon=2,6.10^5$ $1.mol^{-1}cm^{-1}$ tại bước sóng cực đại là λ_{max} = 480nm và hệ số làm giàu là 10. Giới hạn phát hiện là 5.10^{-6} mg/ml.

1.1.4.3. Thuốc thử o-phenantrolin [4]

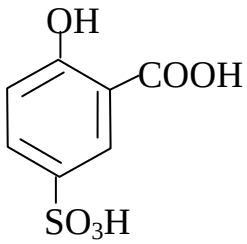
Thuốc thử o-phenantrolin là một thuốc thử khá nhạy, dùng để xác định ion Fe^{2+} dựa trên sự tạo phức giữa thuốc thử và Fe^{2+} phức tạo thành có màu đỏ da cam và có công thức $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$



Phức này hoàn toàn bền, cường độ màu không thay đổi trong khoảng pH từ 2-9 và phức có λ_{max} = 508nm nồng độ sắt tuân theo định luật Beer là 0,4-8 ppm.

Một số nguyên tố gây ảnh hưởng đến tới xác định sắt bằng thuốc thử o-phenantrolin như Ag^+ do tạo kết tủa. Các nguyên tố Cd, Hg và Zn tạo phức khó tan với thuốc thử đồng thời làm giảm cường độ màu của phức sắt, có thể giảm ảnh hưởng các nguyên tố như Be, Sn, Cu, Mo đến mức tối thiểu bằng cách điều chỉnh pH trong khoảng hẹp như: Hg có thể có mặt 10ppm (từ pH 3-9), Be có thể có mặt 50ppm (từ pH 3-5,5), Co có thể có mặt 10ppm (từ pH 2-5), Sn^{2+} không quá 20ppm (pH từ 2-3), Sn^{4+} nhỏ hơn 50ppm (pH=2,5) đều không cản trở đến sự tạo màu giữa phức sắt và thuốc thử. Trong đó Fe^{3+} cũng tạo phức với o-phenantrolin, phức này có màu lục nhạt và λ_{max} = 585nm tuy vậy phức này không bền theo thời gian và chuyển dần sang phức màu vàng nhạt và có cực đại hấp thụ ở λ_{max} =360nm.

1.1.4.4. Thuốc thử axit sunfosalixilic [4]



Axit sunfosalixilic tạo phức với sắt (III) có màu phụ thuộc vào nồng độ axit của dung dịch. Theo Saclo, với dung dịch có pH=1,5 thì λ_{max} =500nm, còn pH=5 thì λ_{max} =460nm. Axit sunfosalixilic còn được sử dụng để xác định sắt (III) trong môi trường axit, xác định tổng lượng Fe^{2+} và Fe^{3+} trong môi trường kiềm.

Ở pH=1,8-2,5 phức Fe^{3+} với axit sunfosalixilic có màu tím đỏ ứng với λ_{max} =510nm, ở pH=4-8 phức Fe^{3+} với axit sunfosalixilic có màu đỏ da cam ứng với λ_{max} =490nm và ở pH=8-12 phức Fe^{3+} với axit sunfosalixilic có màu vàng da cam ứng với λ_{max} =420-430nm. Khi pH > 12 xảy ra sự phân hủy phức do sự hình thành hiđroxo.

1.1.4.5. Thuốc thử mecaptoaxetat

Phản ứng của muối amoni mecaptoaxetat với sắt trong môi trường bazơ sẽ tạo ra phức tan có màu đỏ tía, cường độ màu bị ảnh hưởng bởi nồng độ thuốc thử. Trong khoảng pH=6-11 phức có λ_{max} =530-540nm. Khi có mặt các nguyên tố khác như Co, Ni, Pb, Fe, Ag.... sẽ ảnh hưởng đến màu của phức. Hầu hết các anion hoặc không hoặc ít ảnh hưởng. Khoảng tuân theo định luật Beer là 0,5 - 2 ppm.

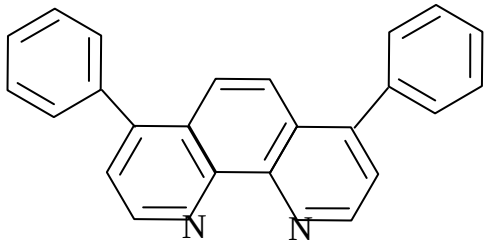
1.1.4.6. Thuốc thử dipyridin- gloxan - dithiosemicacbazon [22]

Cả hai ion Fe^{2+} và Fe^{3+} đều tạo phức với thuốc thử này. Fe^{3+} tạo với thuốc thử cho phức màu vàng có λ_{max} = 400nm còn Fe^{2+} tạo 2 phức khác nhau (1:1 và 1:2) có màu đỏ tía, ở pH = 2 - 5 của λ_{max} = 500nm còn khi pH = 5 -10 thì λ_{max} = 590- 600nm. Khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer là 2-9 ppm.

1.1.4.7. Thuốc thử 2- axetyl - pyridazin [17]

Thời gian cho Fe^{2+} tạo phức màu với thuốc thử này kéo dài tới 24 giờ. Nếu tiến hành ở nhiệt độ 60^0C thì chỉ cần 1 giờ là màu ổn định và λ_{max} = 475-510nm. Để tránh ảnh hưởng của các ion lạ người ta chiết bằng nitrobenzen ở pH = 3,5 -4,5 khi đó λ_{max} = 510-520nm.

1.1.4.8. Thuốc thử bato - phenantrolin [22], [35]



Phức của Fe^{2+} với bato - phenantrolin có thể được chiết bằng nhiều dung môi hữu cơ, trong đó tốt nhất là rượu n-amylic và iso-amylic và clorofom. Người ta thường dùng clorofom để chiết vì nó có tỷ trọng cao nên dễ chiết. Phức này có thể được chiết bằng hỗn hợp clorofom - rượu etylic khan với tỷ lệ 1:5 hoặc 5:1, pH thích hợp cho sự tạo phức là 4-7. Để tránh hiện tượng thủy phân đối với các ion ta cho thêm vào dung dịch một ít muối xitrat hay tactrat. Cu^{2+} gây ảnh hưởng cho việc xác định Fe^{2+} bằng thuốc thử bato - phenantrolin ngoài ra một số ion kim loại hóa trị II như: Co, Ni, Zn, Cd,.... với một lượng lớn cũng gây ảnh hưởng. Các anion không gây hưởng cho việc xác định bằng thuốc thử này.

1.1.4.9. Thuốc thử focmyl desoxybenzoin [4]

Sắt tạo màu đỏ tía trong dung dịch rượu focmy desoxybenzoin. Phản ứng này dùng để xác định sắt cỡ 20µ/1ml dung dịch. Phản ứng này có thể phát hiện một lượng sắt nhỏ nhất là là 0,03µ/1ml. Các nguyên tố Cu, Ni, Co không gây cản trở sắt với thuốc thử.

1.1.4.10. Thuốc thử 3-metoxynitro sophenol [4]

Phức có màu xanh lá cây có λ_{max} = 700nm. Khoảng pH thích hợp cho sự tạo phức là 5-8 và phức có thành phần Fe:R = 1:3. Phức tuân theo định luật Beer ở khoảng nồng độ nhỏ hơn 2mg/l. Muốn xác định sắt bằng thuốc thử này thì cần phải chuyển Fe^{3+} về Fe^{2+} bằng tác nhân thích hợp như axit ascobic. Ion Cu^{2+} gây cản trở được che bằng thiosunfat. Phức có khả năng chiết được bằng clorofom.

1.1.4.11. Thuốc thử syn-phenyl-2-pyridin-ketoxin [4]

Thuốc thử này tạo phức màu với một vài kim loại chuyển tiếp môi trường trung tính hoặc bằng kiềm. Có thể phức tạo thành bằng dung môi hữu cơ. Thuốc thử tạo với cả Fe^{2+} và Fe^{3+} phức có màu đỏ, nồng độ Fe^{2+} nhỏ nhất được xác định là 5ppm, còn Fe^{3+} thì xác định được ở nồng độ nhỏ hơn.

1.1.4.12. Một số loại thuốc thử khác

Ngoài những thuốc thử đã kể trên trong những năm gần đây nhiều công trình nghiên cứu sử dụng thuốc thử hữu cơ xác định sắt bằng phương pháp trắc quang. Sau đây là một số thuốc thử tiêu biểu.

a. Thuốc thử p-iodua-clorua photpho azo (ICPA) [22]

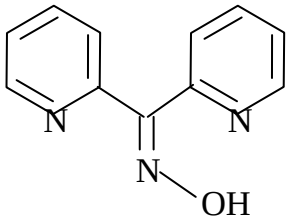
Thuốc thử tạo với Fe^{3+} phức có màu xanh, trong môi trường dung dịch hỗn hợp axit HCl 0,08M và $HClO_4$ 0,08M. λ_{max} =682nm, $\varepsilon = 4{,}3.10^4$.

Tỷ lệ thành phần phức Fe:R = 1:2. Khoảng nồng độ sắt tuân theo định luật Beer từ 0-0,8mg/ml.

b. Thuốc thử bithionol và di-2-pyridylketoxim

Đối với thuốc thử bithionol tạo phức Fe^{3+} một phức có màu nâu đỏ có cường độ màu lớn, trong khi đó các kim loại tạo với thuốc thử này phức không màu hoặc màu yếu. Phức có thành phần Fe: R là 1:2 λ_{max} = 484nm (trong khi đó thuốc thử không có màu) và ε = 5600 và khoảng tuân theo định luật Beer là: 0-8ppm. Phương pháp xác định sắt này khá chọn lọc và có tính ổn định cao (Phức bền trong khoảng 1 tuần).

Còn đối với thuốc thử di-2-pyridylketoxim được sử dụng để xác định Fe^{2+}.



Phức tạo thành bền có λ_{max} =534nm trong môi trường kiềm pH = 10,5 - 13,5 và ε = 1500. Phức tạo thành theo tỷ lệ Fe:R là 1:3 và độ nhạy theo là 2,7 x 10^{-6} mg/ml.[34]

c. Thuốc thử 1-5-bromua-2-pyridyl azo-2,7-naphtalendion [38]

Thuốc thử tạo với sắt (III) cho một phức bền trong môi trường pH = 9-9,4. Phức có λ_{max} =534nm, ε =5,13 x 10^4. Khoảng nồng độ sắt tuân theo định luật Beer là nhỏ hơn 12,5x10^{-4} g/l.

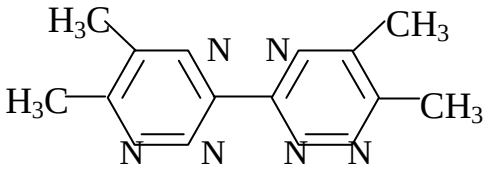
d. Thuốc thử N,N'-bis (2-hidro phenylmetyl)-N,N'-bis(2-pyridyl metyl)-1,2-etan diamin (H2bbpen)[22]

Thuốc thử này được sử dụng để xác định Fe^{3+} trong nước ở khoảng pH = 2-3. Đây là phức có độ chọn lọc cao, hầu hết các ion lạ không ảnh hưởng đến phép xác định sắt. Phức có λ_{max} = 560nm, ε = 4,3.10^3. Khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer là 0,3-12mg/l, giới hạn phát hiện là 0,2mg/l.

e. Axit cacboxylic 8-quinolin [4]

Thuốc thử này được sử dụng để xác định Fe^{2+}, có thể chiết lên dung môi clorofom và phức có λ_{max} = 385nm và 530nm. Tại λ_{max} = 385nm khoảng nồng độ sắt tuân theo định luật Beer, tại λ_{max} =530nm khoảng nồng độ sắt tuân theo định luật Beer là 0,03 - 0,23mg/5ml, khoảng pH tối ưu cho quá trình chiết là 6,5 - 7,3. Phức có thành phần Fe:R = 1:2.

g. Thuốc thử Bis-3,3-(5,6-dimetyl-1,2,4-triazin) (BDMT) [4]



Thuốc thử này được sử dụng để xác định Fe^{2+} chiết bằng trắc quang ở khoảng pH =3,8 - 7,4. Phức có λ_{max} =408 và 493nm ứng với ε = 12200 và 15000. Khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer là 1,2 x 10^{-8} - 7,9 x 10^{-6} M. Phức có thành phần Fe:R = 1:3. Phức bị chiết bằng nitrobenzen có λ_{max} =494nm và ε =17000. Tuy nhiên đây không phải là thuốc thử chọn lọc cho phép xác định Fe^{2+} do Cr, Cu, Ni gây ảnh hưởng.

h. Thuốc thử pyrocatechol (PV) và cetyl-trimetyl-amoni-bromua (CTAB) [4]

Thuốc thử này được sử dụng để xác định Fe^{2+} bằng chiết quang ở pH = 5. Phức có λ_{max} = 595-605nm, ε = 6,55 × 10^4 - 1,35 × 10^5. Phức có thành phần Fe:PV:CTAB = 1:2:2.

i. Thuốc thử 3-indolyl hidroxamic axit (3-IAHA) [4]

Thuốc thử dùng để xác định hỗn hợp Fe^{3+} và Mn^{2+}. Phức của hỗn hợp được chiết bằng dung dịch adogen với toluen trong môi trường amoniac với sự có mặt của KNO_3. Phức có λ_{max} = 700nm. Khoảng tuân theo định luật Beer là 0,5-1,3µg/ml.

k. Thuốc thử axit 2-cacboxyl-2'-hidroxyl-3', 5'- dimetyl atobenzen-4-sunfnic [4]

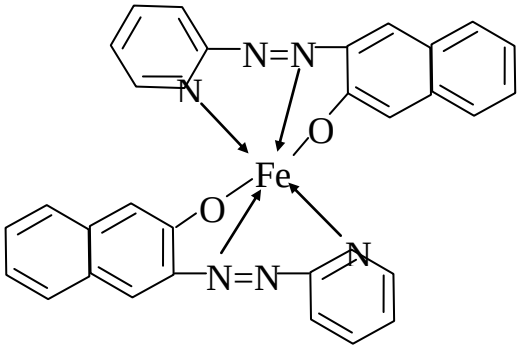
Thuốc thử tạo phức với Fe^{3+} có mặt aliquat 336 như một tác nhân chiết trong clorofom. Quá trình chiết tối ưu ở pH = 6-10. Khoảng tuân theo định luật Beer là 0,44 - 3,5 µg/ml. Fe^{3+}. Phương pháp này đã được sử dụng cho việc xác định sắt (III) trong các loại quặng.

n. Thuốc thử 2-(2',4',4'-trihidroxiphenylato)-benzenazo axit (TPBA) [21]

Thuốc thử tạo phức với Fe^{3+} ở pH = 4,4. Phức có màu đỏ nâu, λ_{max} =525nm, ε = 4220. Phương pháp này được ứng dụng để xác định Fe^{3+} trong các mẫu phức tạp như các loại đất và để xác định Fe^{3+} khi có mặt Fe^{2+}.

m. Thuốc thử 1-(2-pyridylyzo)-2-napthol (PAN - 2) [39]

Thuốc thử tạo phức với sắt được nghiên cứu trong môi trường kiềm ở pH tối ưu 6-8, phức bền theo thời gian. Phức có thành phần Me:R là 1:2 λ_{max} = 565nm, $\varepsilon = 2{,}7 \times 10^4$.



Theo I. M. Ivanov (1982), *Các hợp chất azo chứa Nitơ dị vòng trong hoá phân tích*, Nxb khoa học, Mascơva, thì phức chất của một số ion với PAN - 2 như sau:

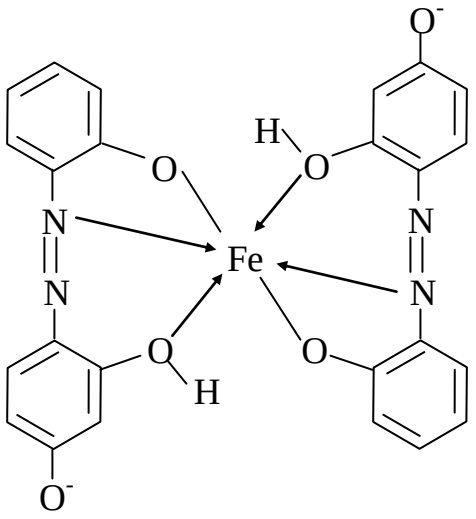
Bảng 1.3. Phức của (PAN-2) với một số ion kim loại

Phức ion kim loại với PAN - 2	**λ_{max} (nm)**	**Phức ion kim loại với PAN - 2**	**λ_{max} (nm)**
1. (PAN-2) - Cu (II)	550	15. (PAN-2) - Py (III)	530
2. (PAN-2) - Zn (II)	514, 550	16. (PAN-2) - Ho (III)	530
3. (PAN-2) - Cd (II)	560	17. (PAN-2) - Er (III)	530
4. (PAN-2) - Hg (II)	560	18. (PAN-2) - Tm (III)	530
5. (PAN-2) - Al (III)	550	19. (PAN-2) - Yb (III)	530
6. (PAN-2) - Ga (III)	550	20. (PAN-2) - Lu (III)	530
7. (PAN-2) - In (III)	550	21. (PAN-2) - Zr (IV)	533
8. (PAN-2) - Tl (III)	560	22. (PAN-2) - Hf (IV)	545
9. (PAN-2) - Sc (III)	530	23. (PAN-2) - V (V)	560
10. (PAN-2) - Y (III)	530	24. (PAN-2) - Nb (V)	550
11. (PAN-2) - Nd (III)	530	25. (PAN-2) - Cs (III)	525
12. (PAN-2) - Sm (III)	530	26. (PAN-2) - Ni (II)	530,565,575
13. (PAN-2) - Eu (III)	530	27. (PAN-2) -Co (II)	525
14. (PAN-2) - Gd (III)	530	28. (PAN-2) - Pt (III)	620

Từ bảng số liệu trên thì λ_{max} của hầu hết các ion kim loại với PAN -2 nằm trong khoảng $\Delta\ \lambda_{max}$ (514nm - 620nm).

l. Thuốc thử trioxyazobenzen (TOAB)

Phức màu sắt (III) - TOAB tạo thành tốt nhất ở pH=8-12, phức bền với thời gian, có độ nhạy cao, có λ_{max} = 452nm và 610nm, $\varepsilon = 4{,}3 \times 10^4$. Phức có thành phần Me: R = 1: 2. Trong môi trường kiềm phức màu mang điện tích âm, sau khi thêm tetrabutyl amoni clorua để trung hòa điện tích phức có thể được chiết bằng một số dung môi chứa oxi, đặc biệt là iso - amylic. Theo phương pháp này hàm lượng sắt được xác định là 1,1 -6 μg/l với sai số 2-8%.



1.1.5. Một số ứng dụng của sắt [22]

Sắt là nguyên tố vi chất dinh dưỡng quan trọng cho sức khỏe con người. Hầu hết lượng sắt có trong cơ thể đều tồn tại trong các tế bào máu, chúng kết hợp với protein tạo thành hemoglobin. Hemoglobin mang oxi tới các tế bào của cơ thể và chính ở các tế bào này lượng oxi được giải phóng. Do vậy khi thiếu sắt hàm lượng hemoglobin bị giảm làm cho hàm lượng oxy tới các tế bào cũng giảm theo. Bệnh này gọi là bệnh thiếu máu do thiếu hụt sắt.

Các triệu chứng của bệnh thiếu máu do thiếu hụt sắt là: Mệt mỏi, tính lãnh đạm, yếu ớt, đau đầu, ăn không ngon và dễ cáu giận.

Việc thừa sắt trong cơ thể cũng có những tác hại như việc thiếu sắt. Nếu lượng sắt trong cơ thể thừa nhiều, chúng gây ảnh hưởng có hại cho tim, gan, khớp và các cơ quan khác, nếu tích trữ quá nhiều có thể gây nguy cơ bị ung thư. Những triệu chứng biểu hiện sự thừa sắt là:

- Tư tưởng bị phân tán hoặc mệt mỏi.
- Mất khả năng điều khiển sinh lý.
- Bệnh về tim hoặc tim bị loạn nhịp đập.
- Chứng viêm khớp hoặc đau các cơ.
- Bệnh thiếu máu không phải do thiếu sắt.
- Bệnh về gan hoặc ung thư gan.
- Tắt kinh sớm (ở nữ giới) hoặc bệnh liệt dương (ở nam giới).

Mặc dù đã tiến hành nghiên cứu, nhưng các nhà khoa học cũng chưa thể đưa ra được ngưỡng gây hại do thiếu sắt hoặc thừa sắt. Vậy cơ thể chúng ta cần lượng sắt là bao nhiêu? Nhu cầu tối thiểu về sắt hàng ngày khoảng 50mg/ngày. Để phòng tránh sự lưu giữ một lượng sắt quá mức trong cơ thể người ta đã thiết lập giá trị tạm thời cho lượng tiếp nhận tối đa hàng ngày có thể chịu được là 0,8mg/kg thể trọng.

Trong hầu hết các ngành kỹ thuật hiện đại đều có liên quan tới việc sử dụng sắt và hợp kim của sắt. Như chúng ta biết, trong công nghiệp các hợp kim của sắt đóng vai trò chủ chốt trong lĩnh vực: Xây dựng, giao thông vận tải, quốc phòng, chế tạo máy, dụng cụ sản xuất và đồ dùng hàng ngày. $FeSO_4$ được dùng để chống sâu bọ có hại cho thực vật, nó được dùng trong việc sản xuất mực viết, sơn vô cơ và trong nhuộm vải. $FeSO_4$ còn dùng để tẩy gỉ kim

loại và có khả năng hòa tan Cu_2S tạo thành $CuSO_4$ nên được sử dụng để điều chế Cu bằng phương pháp thủy luyện. Sắt là nguyên tố quan trọng cho sự sống và cho công nghiệp. Vì vậy người ta tìm nhiều phương pháp để tách và làm giàu nguyên tố này.

1.1.6. Các phương pháp xác định sắt

1.1.6.1. Phương pháp khối lượng

Các tác giả [31] đã đưa ra phương pháp kết tủa sắt (III) dưới dạng hiđroxit để tách sắt ra khỏi một số kim loại kiềm, kiềm thổ, Zn, Pn, Cd và một số kim loại khác. Các hiđroxit của các kim loại này kết tủa ở pH cao hơn so với hiđroxit sắt (III) hoặc nó giữ lại khi có mặt NH_3 trong dung dịch. Các ion tactrat, xitrat, oxalat, pyrophotphat có thể ảnh hưởng đến quá trình kết tủa sắt hoàn toàn. Khi có mặt các ion đó, người ta cho kết tủa với ion S^{2-} trong đó có lượng nhỏ Cadimin. Nhưng phương pháp này không được đánh giá cao vì sunfua các kim loại ít tan trong $(NH_4)_2S$ dư. Khi kết tủa sắt bằng $(NH_4)_2S$ có mặt tactrat ta có thể tách sắt ra khỏi titan, uran, vanadi, photphat và một số nguyên tố khác.

1.1.6.2. Phương pháp trắc quang

Có nhiều phương pháp để xác định sắt. Tuy nhiên tùy từng loại mẫu mà người ta sử dụng các phương pháp như: Phương pháp thể tích, phương pháp khối lượng, phương pháp trắc quang và một số phương pháp hóa lý khác. Nhưng trong đó phương pháp trắc quang là phương pháp được sử dụng phổ biến để xác định sắt. Dưới đây chúng tôi thống kê một số thuốc thử dùng trong phương pháp trắc quang mà các nhà phân tích đã nghiên cứu.

Bảng 1.4. Xác định sắt bằng phương pháp trắc quang và chiết - trắc quang

Thuốc thử dư	Độ nhạy	λ_{max} (nm)	pH xác định	Thời gian biến màu	Ảnh hưởng thuốc thử dư
α, α' dipyridyl	0,007	522	3-9	1 năm	Không
2,2',2'' - terpyridyl	0,005	552	3-10	1 năm	Không
Disodium -1,2- đihiđrobenzen.	0,09	430	8,5-9,5	Vài tháng	Có
3,5-đisunfonyl ferron	0,015	610	2,7-3,7	1-2 tuần	Không
4- hiđroxylbipheny l- 3-cacbonxylic axit	0,003	575	3	1 ngày	Có
Marcapto axetic axit	0,014	540	7-12	Vài giờ	Không
Muối nitro -R	0,0023	720	3,9-5,1	6 giờ	Không
o-Phenaltrolin	0,007	508	2-9	1 ngày	Không
Axit salixylic	0,03	520	2,5-2,7	2-3 ngày	Có
Axit sunfosalixylic	0,01	430	7	Hơn một ngày	Không
Thioxianat	0,008	480	axit	Giảm	Có
Thioxianat trong hỗn hợp nước - axeton	0,004	482	axit	Theo thời gian	Có

1.1.6.3. Các phương pháp khác xác định sắt

Ngoài các phương pháp kể trên, để xác định sắt, có thể sử dụng một số phương pháp khác như: Phương pháp Vôn Ampe, phương pháp hấp thụ nguyên tử bằng ngọn lửa [24], phương pháp sắc ký ion, sử dụng cực chọn lọc ion, các phương pháp khác [16], [10]... Trong một số trường hợp, các phương pháp này có độ nhạy cao, giới hạn phát hiện thấp nhưng chi phí và thiết bị và giá thành đắt hoặc quy trình phức tạp....nên ít được sử dụng.

1.2. TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG TẠO PHỨC CỦA PAN-2

1.2.1. Cấu tạo, tính chất vật lý của PAN - 2

Thuốc thử 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN - 2). Có:

- Công thức phân tử của (PAN - 2): $C_{15}H_{11}ON_3$.

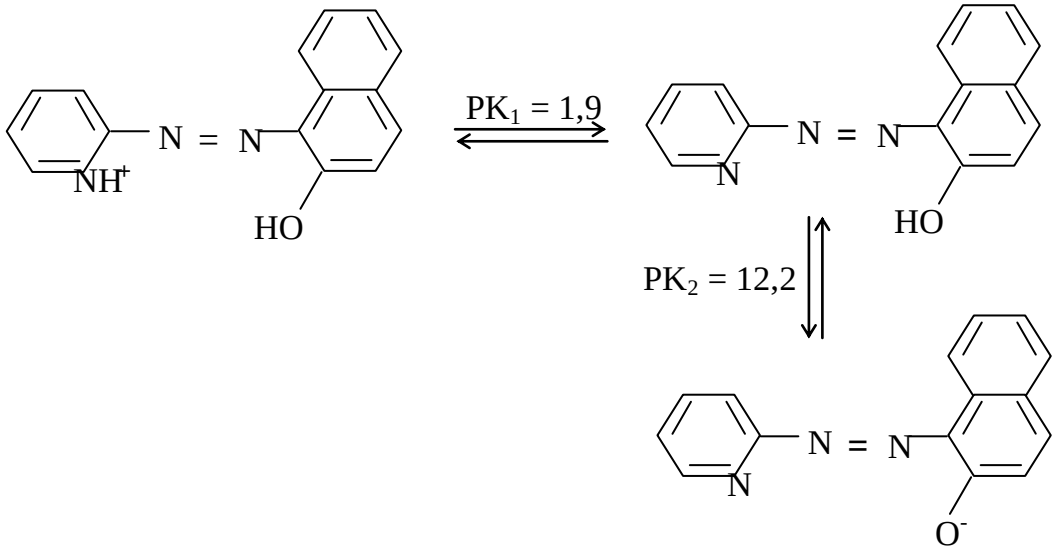
- Khối lượng phân tử: M=249.

- Cấu tạo của (PAN - 2) có dạng:

Gồm hai vòng được liên kết với nhau qua cầu -N=N-, một vòng là pyridyl, vòng bên kia là vòng naphthol ngưng tụ.

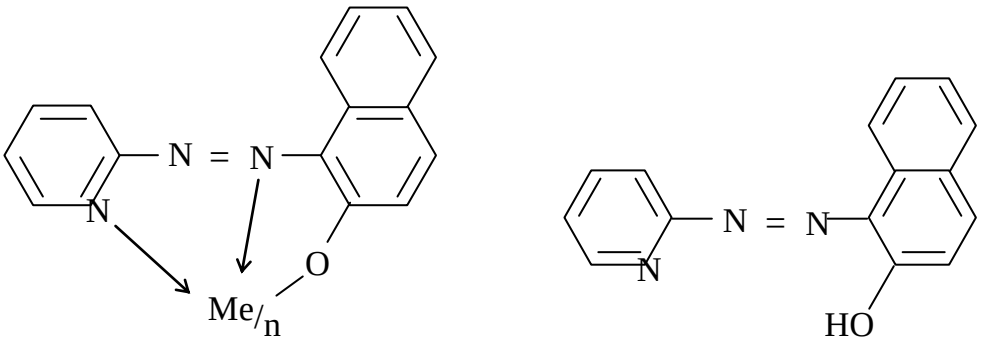
(PAN - 2) là một thuốc thử hữu cơ dạng bột màu đỏ, không tan trong nước, tan tốt trong rượu và axeton. Vì đặc điểm này mà người ta thường chọn axeton làm dung môi để pha (PAN - 2). Khi tan trong axeton có dung dịch màu vàng hấp thụ ở bước sóng cực đại λ_{max} = 470nm, không hấp thụ ở bước sóng cao hơn 560nm.

Tùy thuộc vào pH của môi trường mà thuốc thử (PAN - 2) có thể tồn tại ở các dạng khác nhau, nó có ba dạng tồn tại là H_2R^+, HR và R^- và có các hằng số phân ly tương ứng là: PK_1 = 1,9, PK_2 = 12,2.



1.2.2. Khả năng tạo phức của PAN- 2

- (PAN - 2) là một thuốc thử đơn bazơ tam phối vị, các phức tạo được với nó có khả năng chiết và làm giàu trong dung môi hữu cơ như CCl_4, $CHCl_3$, iso amylic, isobutylic, n-amylic, n-butylic.... (PAN - 2) có thể tạo phức bền với rất nhiều kim loại cho phức màu mạnh. Có thể mô tả dạng phức của nó với kim loại như sau:



Tác giả Ning, Miugyuan đã dùng phương pháp đo màu xác định Ni trong hợp chất Al bằng (PAN - 2) khi có mặt triton X-100. Dung dịch dung dung đệm của phức này ở pH=3 khi có mặt của $Al(NO_3)_3$ và NaF những ảnh hưởng của nhôm bị loại bỏ, trong sự có mặt triton X-100, phức Cu-(PAN - 2) hấp thụ cực đại ở bước sóng λ_{max} =550nm, $\varepsilon = 1{,}8.10^4$ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$còn Ni - (PAN - 2) hấp thụ cực đại ở bước sóng λ_{max} =565nm, $\varepsilon = 3{,}5.10^4$ $l.mol^{-1}.cm^{-1}$. Khoảng tuân theo định luật Beer là 0 ÷ 100µg Cu/50ml và 0÷50µg Ni/50ml. Phức Cu-(PAN - 2) bị phân hủy khi thêm $Na_2S_2O_4$.

Một số tác giả đã công bố quá trình chiết phức (PAN - 2) với một số ion kim loại trong pha rắn và quá trình chiết lỏng một số nguyên tố đất hiếm hóa trị III. Quá trình chiết lỏng rắn đối với RE (RE: La, Ce, Pr, Nd, Sn, Yb, Gd) bằng cách sử dụng (PAN - 2), HL.(PAN - 2) là chất chiết trong parafin được nghiên cứu ở nhiệt độ 80 ± $0{,}07^0$C.

Những ảnh hưởng phụ như thời gian, pH của chất chiết trong paraffin cũng như chất rắn pha loãng đóng vai trò như dung dịch đệm được sử dụng trong quá trình chiết. Hiệu quả quá trình chiết RE(III) đã được sử dụng trong quá trình chiết. Hiệu quả quá trình chiết RE (III) đã được thảo luận.

Phản ứng chiết: $RE^{3+} + 2HL_0 + Cl^- \rightarrow REL_2Cl_{(0)} + 2H^+$

Phản ứng màu của sắt (naphthenate sắt trong xăng) với thuốc thử (PAN-2) trong vi nhũ tương đang được nghiên cứu. Tại bước sóng λ_{max} = 730nm, định luật Beer đúng trong khoảng nồng độ Fe^{3+} là 0÷50µg/l. Trong những năm gần đây (PAN - 2) cũng được sử dụng để xác định các nguyên tố Cd, Mn, Cu trong xăng chiết do màu xác định Pd (II), Co trong nước để tách riêng Zn, Cd....

Các nhà phân tích Trung Quốc nghiên cứu so sánh phức Mo (IV)-(PAN - 2) và Mo (VI)- (PAN - 2) bằng phương pháp cực phổ.

Các điều kiện tối ưu cho hệ Mo-(PAN - 2) để xác định Mo đã được khảo sát khoảng tuyến tính đối với nồng độ Mo từ $0÷10^{-6}$, giới hạn phát hiện là 10^{-9}M.

Du, Hongnian, Shen, You dùng phương pháp trắc quang để xác định hàm lượng vết chì bằng glixelin và (PAN - 2), Glixelin và (PAN - 2) phản ứng với Pb^{2+} trong dung môi tạo ra phức màu tím pH=8. Phương pháp này được dùng để xác định vết Pb trong nước, khoảng tuân theo định luật Beer là 0,09 ÷ 4 µg/l.

Một số tác giả khác xác định Co bằng phương pháp von ampe sử dụng điện cực cacbon bị biến đổi bề mặt bằng (PAN - 2). Giới hạn phát hiện $1,3.10^{-7}$M những ảnh hưởng của các ion cùng tồn tại và khả năng ứng dụng vào thực tế phân tích cũng được kiểm tra...

Thêm vào đó tác giả còn xác định Co bằng phương pháp trắc quang với (PAN - 2) trong nước và nước thải tạo phức ở pH = 3 ÷8 với λ_{max} = 620nm. Với Ni phức tạo ở pH = 8 với λ_{max} = 560nm.

Ngoài ra, ngày nay các nhà khoa học trên thế giới đã sử dụng (PAN - 2) cho các mục đích phân tích khác.

Qua các tài liệu đã tra cứu, cho tới nay chúng tôi thấy chưa có tác giả nào nghiên cứu sự tạo thành phức đa ligan của Fe-(PAN-2)-SCN^- bằng phương pháp chiết - trắc quang. Vì vậy chúng tôi quyết định nghiên cứu sự tạo phức đa ligan giữa Fe(III), thuốc thử (PAN - 2) và KSCN, bằng phương pháp chiết - trắc quang.

1.3. SỰ HÌNH THÀNH PHỨC ĐA LIGAN VÀ ỨNG DỤNG CỦA NÓ TRONG HÓA PHÂN TÍCH

Trong những năm gần đây, người ta đã chứng minh rằng đa số các nguyên tố, thực tế không những tồn tại ở dạng phức đơn ligan mà tồn tại phổ biến ở dạng phức hỗn hợp (Phức đa kim loại hoặc đa ligan) và phức đa ligan là một dạng tồn tại xác suất nhất của các ion trong dung dịch. Do tính đa dạng mà chúng có ý nghĩa to lớn trong hóa học phân tích.

Khi tạo phức đa ligan, tính độc đáo của chất phức tạo được thể hiện rõ nhất, điều đó mở ra triển vọng làm tăng độ nhạy, độ chọn lọc của các phản ứng phân chia, xác định, cô đặc các cấu tử. Quá trình tạo phức đa ligan có liên quan trực tiếp đến một trong các vấn đề quan trọng của hóa phân tích, đó là vấn đề chiết.

Sự tạo phức đa ligan thường dẫn đến các hiệu ứng thay đổi cực đại phổ hấp thụ phân tử, thay đổi hệ số hấp thụ phân tử so với phức đơn ligan tương ứng. Ngoài ra, sự tạo phức đa ligan MA_nB_m có độ bền cao hơn so với phức có cùng một loại ligan MA_n và MB_m.

Qua tính toán tĩnh điện cho thấy năng lượng hình thành phức đa ligan không lớn bằng năng lượng hình thành phức đơn ligan, điều này có thể giải thích bằng sự giảm lực đẩy tĩnh điện của các ligan cùng loại [14]. Ngoài ra, khi tạo phức đa ligan thường giải phóng các phân tử H_2O ra khỏi bầu phối trí của phức aquơ làm tăng entropi của hệ và tăng hằng số bền điều kiện của phức:

$$\Delta G = -RT\ln\beta = \Delta H - T\Delta S$$

Nếu trong dung dịch có một lượng ion kim loại (chất tạo phức) và hai ligan khác nhau thì về nguyên tắc chúng có thể tạo phức đa ligan do sự thay thế từng phần các nguyên tử dono của ligan thứ nhất bằng các nguyên tử dono của ligan thứ hai hay do sự mở rộng cầu phối trí của các ion kim loại, phổ biến hơn cả là phức đa ligan được tạo thành theo hai khả năng khác nhau [16]:

1) Phức đa ligan được hình thành khi ligan thứ nhất chưa bão hòa phối trí, lúc đó ligan thứ hai có thể xâm nhập một số chỗ hay tất cả các vị trí còn lại trong cầu phối trí của ion trung tâm [17].

2) Nếu phức tạo thành đã bão hòa phối trí nhưng điện tích của phức chưa trung hòa hết, lúc này phức đa ligan được hình thành do sự liên hợp ion thứ hai với phức tích điện [16].

Do tính bão hòa phối trí và trung hòa điện tích nên các phức đa ligan chiết được bằng các dung môi hữu cơ, điều này cho phép nghiên cứu định lượng các nguyên tố có độ chọn lọc, độ chính xác cao bằng phương pháp chiết - trắc quang. Do vậy, các lĩnh vực sử dụng phức đa ligan với mục đích phân tích thì phương pháp chiết và chiết - trắc quang có ý nghĩa quyết định.

Có thể dùng phương pháp: Phổ hồng ngoại, quang phổ phát xạ tổ hợp, cộng hưởng từ hạt nhân đặc biệt là phương pháp phổ hấp thụ điện tử để phát hiện các phức hỗn hợp. So sánh phổ hấp thụ của đơn ligan và đa ligan cho ta thấy khả năng và mức độ hình thành phức.

Phức đa ligan có nhiều tính chất đặc trưng, khi có sự tạo phức hỗn hợp, các tính lý hóa của ion trung tâm được thể hiện rõ nét và độc đáo do việc sử dụng các vị trí phối trí cao, các obitan trống được lấp đầy. Sự tạo phức đa ligan làm bền trạng thái hóa trị của ion trung tâm và làm thay đổi độ nhạy, làm tăng độ tan, chuyển bước sóng λ_{max} về vùng bước sóng ngắn hay bước sóng dài. Sự hình thành phức đa ligan hình thành nhiều liên kết vì thế phức hỗn hợp có độ bền cao hơn do đó làm tăng độ nhạy, độ chọn lọc.

Trong phương pháp trắc quang và chiết - trắc quang thường được sử dụng rộng rãi các phức đa ligan trong hệ: ion kim loại (M) - thuốc thử chelat (A) - ligan âm điện (B). Trong đó ligan thứ hai (B) thường tham gia liên kết với kim loại ở bầu phối trí trong dạng MA_nB_m hoặc $(MA)_nB_m$. Ngoài ra, các sản phẩm của các phản ứng xảy ra trong hệ: ion kim loại - thuốc thử chelat - bazơ hữu cơ cùng chiết một nhóm lớn các hợp chất được nghiên cứu và được sử dụng trong phép xác định chiết - trắc quang.

Tóm lại, sự tạo phức của ion kim loại với hai hay nhiều ligan khác nhau làm thể hiện rõ nét tính chất đặc trưng của ion kim loại - chất tạo phức làm tăng độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác của việc xác định nhiều nguyên tố hóa học, đặc biệt là các nguyên tố có tính chất tương tự nhau như nguyên tố đất hiếm, các loại quý hiếm bằng phương pháp chiết-trắc quang.

1.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU CHIẾT PHỨC ĐA LIGAN

1.4.1. Một số vấn đề chung về chiết [9]

Chiết là quá trình tách và phân chia dựa vào quá trình chuyển một chất hòa tan trong một pha lỏng (thường là nước) vào một pha lỏng khác không trộn lẫn với nó (thường là dung môi hữu cơ không tan hoặc ít tan trong nước).

Sử dụng phương pháp chiết, người ta có thể chuyển lượng nhỏ chất nghiên cứu, trong một thể tích lớn dung dịch nước, vào một thể tích nhỏ dung môi hữu cơ. Nhờ vậy người ta có thể dùng phương pháp chiết để nâng cao nồng độ chất nghiên cứu, hay nói cách khác đây chính là phương pháp chiết làm giàu. Mặt khác, dùng phương pháp chiết người ta có thể thực hiện việc tách hay phân chia các chất trong hỗn hợp phức tạp khi chọn lọc được điều kiện chiết thích hợp.

Quá trình chiết thường xảy ra với vận tốc lớn nên có thể thực hiện quá trình chiết tách, chiết làm giàu một cách nhanh chóng, đơn giản, sản phẩm

chất thường khá sạch. Vì các lý do đó nên ngày nay phương pháp chiết không chỉ được ứng dụng trong phân tích mà còn được ứng dụng vào quá trình tách, làm giàu và làm sạch trong sản xuất công nghiệp.

Quá trình hóa học xảy ra khi chiết các hợp chất vô cơ bằng các dung môi hữu cơ xảy ra khá phức tạp, do đó có nhiều cách phân loại quá trình chiết. Vì tính chất phức tạp của quá trình chiết nên khó có các phân loại nào hợp lý bao gồm tất cả các trường hợp. Trong số các cách phân loại ta có thể phân loại theo cách của Morison và Freizer.

Dựa vào bản chất hợp chất chiết Morison và Freizer đã chia hợp chất chiết thành hai nhóm lớn: Chiết các hợp chất nội phức (hay còn gọi là các chelat) và chiết các tập hợp ion. Theo tác giả, chelat là hợp chất phức trong đó ion kim loại kết hợp với các phân tử hữu cơ có nhiều nhóm chức tạo ra các hợp chất vòng, ion kim loại liên kết ít nhất với hai nguyên tử của phối trí hữu cơ. Còn tập hợp ion là các hợp chất không tích điện do sự trung hòa điện tích của các ion đối nhau. Sự tạo thành tập hợp ion chủ yếu do lực tĩnh điện, các tác giả đã chia tập hợp ion thành ba nhóm nhỏ có thể chiết được theo kiểu sau:

1) Quá trình chiết xảy ra do các ion kim loại tham gia tạo thành ion có kích thước lớn chứa các nhóm hữu cơ phức tạp, hoặc đôi khi ion kim loại liên kết với một ion có kích thước lớn.

2) Quá trình chiết ion kim loại do tạo các solvat. Tham gia tạo các solvat là các anion (thí dụ các halozenua, thioxianat.....) và các phối tử dung môi chứa oxi như rượu, ete thay vào vị trí của phân tử nước trong ion kim loại.

3) Quá trình chiết bằng amin và axit cacboxylic: Ở đây các ion kim loại được chiết dưới dạng muối có khối lượng phân tử lớn. Chính vì có khối lượng phân tử lớn mà các muối này dễ tan vào dung môi hữu cơ.

1.4.2. Các đặc trưng định lượng của quá trình chiết 10]

1.4.2.1. Định luật phân bố Nernst

Quá trình chiết là quá trình tách và phân chia dựa vào sự phân bố khác nhau của các chất trong hai chất lỏng không trộn lẫn với nhau, có sự phân bố khác nhau đó là do tính tan khác nhau của chất chiết trong các pha lỏng. Khi hòa tan một chất A vào hệ thống bao gồm hai dung môi không trộn lẫn, khi quá trình hòa tan vào dung môi đạt trạng thái cân bằng thì tỷ số nồng độ (chính xác hơn tỷ số hoạt độ) của chất A trong hai dung môi là một hằng số. Đó chính là định luật phân bố Nernst.

$$K_A = \frac{(A)_{hc}}{(A)_n}$$

Trong đó: K_A: *Là hằng số phân bố*

$A)_{hc}$, $(A)_n$: *Hoạt độ chất hoà tan trong pha hữu cơ và pha nước (được gọi là lượng chất chiết).*

Với một hợp chất chiết xác định thì K_A chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, bản chất chất tan và bản chất dung môi, K_A càng lớn thì khả năng chiết hợp chất A từ pha nước vào pha hữu cơ càng lớn. Với các dung dịch có lực ion hằng định thì thay hoạt độ bằng nồng độ.

1.4.2.2. Hệ số phân bố

Trong thực tế rất khó xác định các dạng tồn tại của hợp chất hòa tan trong cả hai pha. Ví dụ, với chất hòa tan là $HgCl_2$ thì ở pha hữu cơ chỉ là $HgCl_2$, nhưng trong pha nước có thể tồn tại cả ba dạng: $HgCl_2$, $HgCl^+$, Hg^{2+}. Trong trường hợp này, việc xác định riêng nồng độ $HgCl_2$ là rất khó khăn. Để có thể ước lượng khả năng chiết một hợp chất nào đó bằng dung môi hữu cơ người ta dùng hệ số phân bố D.

Theo định nghĩa, hệ số phân bố D được xác định bằng công thức:

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n}$$

Trong đó: *C_{hc}: Là tổng nồng độ các dạng của hợp chất chiết trong pha hữu cơ*

C_n: Là tổng nồng độ các dạng của hợp chất chiết trong pha nước

Khác với hằng số phân bố K_A, hệ số phân bố không phải là hằng số mà phụ thuộc vào điều kiện thực nghiệm. Hệ số phân bố D chỉ không đổi khi không có các quá trình phân ly, quá trình tập hợp và biến đổi khác của lượng chất chiết trong hai pha. Vì D là tỷ số giữa tổng nồng độ của các dạng hợp chất hòa tan trong hai pha hữu cơ và pha nước nên ta dễ dàng xác định được bằng thực nghiệm.

1.4.2.3. Độ chiết (hệ số chiết) R

Theo định nghĩa độ chiết R của một số quá trình chiết được xác định bằng tỷ số giữa lượng hợp chất chiết đã chiết vào pha hữu cơ với lượng chất chiết trong pha nước ban đầu:

$$R = \frac{Q_{hc}}{Q_{bd}}$$

Trong đó*:* *Q_{hc}: Lượng hợp chất chiết A đã chiết vào pha hữu cơ*

$Q_{bđ}$: Lượng hợp chất A trong dung dịch nước ban đầu

$Q_{hc} = [A]_{hc}.V_{hc}$

$Q_{bđ} = C^o_A.V_n = [A]_{hc}.V_{hc} + [A]_n.V_n$

Trong đó: *C^o_A: Nồng độ chất chiết A trong dung dịch nước ban đầu*

$[A]_{hc}$, $[A]_n$: Nồng độ cân bằng của chất A trong pha hữu cơ và pha nước sau khi chiết

V_{hc}, V_n: Là thể tích pha hữu cơ và pha nước khi thực hiện quá trình chiết

Thay các hệ thức trên vào công thức độ chiết R ta có:

$$R = \frac{V_{hc}.[A]_{hc}}{[A]_{hc}.V_{hc} + [A]_n.V_n}$$

Chia tử số và mẫu số biểu thức trên cho $V_n.[A]_n$ với $D = \frac{[A]_{hc}}{[A]_n}$, ta có:

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_n}{V_{hc}}}$$

Nếu khi chiết chọn $V_n = V_{hc}$ thì $R = \frac{D}{D+1}$

Từ đó suy ra: $D = \frac{R}{1 - R}$

Thông thường, quá trình chiết được xem là định lượng khi độ chiết R đạt đến 99% hay 99,9%, nghĩa là khi chỉ còn một lượng nhỏ chất chiết còn lại trong pha nước.

1.5. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN PHỨC ĐA LIGAN TRONG DUNG MÔI HỮU CƠ [12, 14, 29]

Phức chất với hai ligan khác nhau có thể xem như cân bằng trong các hệ MR-R' hay MR'-R. Nếu như phản ứng giữa hệ MR và R' hay giữa hệ MR' và R dẫn đến sự tạo thành phức đa ligan thì phổ hấp thụ của chúng khác với phổ hấp thụ của các cấu tử ban đầu. Cũng như khi nghiên cứu phức đơn ligan, trong nghiên cứu các phức đa ligan, người ta thường nghiên cứu sự phụ thuộc tính chất vào nồng độ của một trong các ligan, giữ nguyên nồng độ của các cấu tử khác, độ axit và các điều kiện thực nghiệm khác hằng định.

Trong phân tích có rất nhiều phương pháp xác định thành phần của các phức đa ligan trong dung môi hữu cơ, tuy nhiên trong luận văn này chúng tôi dùng phương pháp sau:

1) Phương pháp tỷ số mol (phương pháp đường cong bão hòa hay phương pháp biến đổi một thành phần).

2) Phương pháp hệ đồng phân tử mol (phương pháp biến đổi liên tục).

3) Phương pháp Staric - Bacbanel.

4) Phương pháp chuyển dịch cân bằng (phương pháp đường thẳng loga).

1.5.1. Phương pháp tỷ số mol (phương pháp đường cong bão hòa)

** Nguyên tắc của phương pháp*

Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc mật độ quang của dung dịch, vào sự biến thiên nồng độ của một trong hai cấu tử, khi nồng độ của cấu tử kia không đổi. Điểm ngoặt trên đồ thị ứng với tỷ số các hệ số tỷ lượng của phức, tỷ số này bằng tỷ số nồng độ các cấu tử tác dụng (C_M/C_R hoặc C_R/C_M). Nếu điểm ngoặt trên đường cong bão hòa quan sát không rõ, thì người ta xác định nó bằng ngoại suy, bằng cách kéo dài hai nhánh, của đường cong cắt nhau tại một điểm.

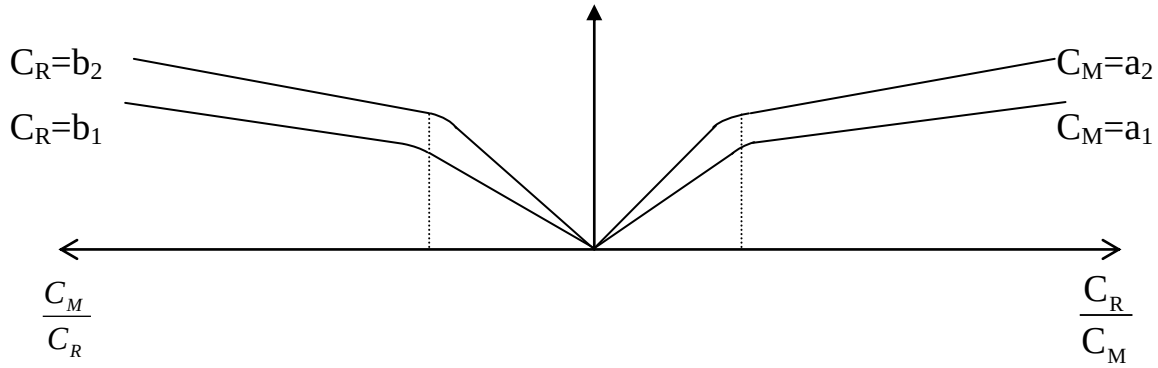
** Cách tiến hành*

Phương pháp này có thể tiến hành theo hai trường hợp:

Trường hợp 1: C_M = const; C_R biến thiên, khi đó xét sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào tỷ số C_R/C_M.

Trường hợp 2: C_R= const; C_M biến thiên, khi đó xét sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào tỷ số C_M/C_R.

Trong mỗi trường hợp có thể tiến hành ở hai khoảng nồng độ khác nhau của ion kim loại M và thuốc thử R, nồng độ của thuốc thử R' được lấy ở điều kiện tối ưu ($C_{R'}$ = k.C_M). ΔA_i



Hình 1.1: Đồ thị xác định tỉ lệ M:R theo phương pháp tỷ số mol

1.5.2. Phương pháp hệ đồng phân tử mol (phương pháp biến đổi liên tục - phương pháp Oxtromurxlenko)

** Nguyên tắc của phương pháp*

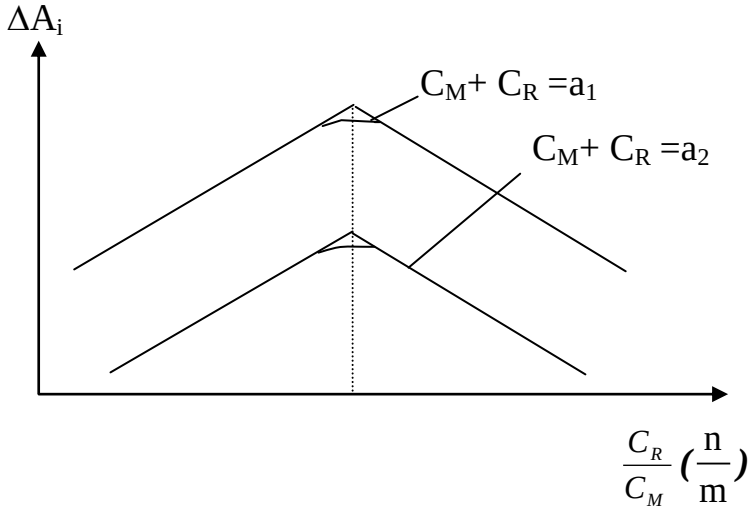
Hệ đồng phân tử mol là dãy dung dịch có tổng nồng độ $C_M + C_R$ không đổi nhưng C_M/C_R biến thiên. Sau đó thiết lập đường cong phụ thuộc mật độ quang của phức vào tỷ số nồng độ các chất tác dụng tương ứng với hiệu suất cực đại của phức đa ligan $M_nR_nR_q'$. Đường cong đó được đặc trưng bởi một điểm cực đại, điểm này tương ứng với nồng độ cực đại của phức.

** Cách tiến hành*

Chuẩn bị các dung dịch của hai cấu tử M và R có nồng độ bằng nhau, trộn chúng theo tỷ lệ ngược nhau, giữ nguyên thể tích của dung dịch không đổi (V_M+V_R = const $\Leftrightarrow$ C_M+C_R = const). Có thể tiến hành thí nghiệm theo hai dãy thí nghiệm:

Dãy 1: $C_M+C_R = a_1$ Dãy 2: $C_M+C_R = a_2$

Trong cả hai dãy thí nghiệm đều lấy nồng độ của ligan thứ hai R' ở điều kiện tối ưu ($C_{R'} = k. C_M$)



Hình 1.2: Đồ thị xác định thành phần phức theo phương pháp hệ đồng phân tử mol

Từ đồ thị ta rút ra một số nhận xét:

- Nếu như cực đại hấp thụ trên đường cong đồng phân tử không rõ thì người ta xác định vị trí của nó bằng cách ngoại suy: Qua điểm của hai nhánh đường cong người ta vẽ các đường thẳng cho đến khi chúng cắt nhau. Điểm ngoại suy cắt nhau của các đường thẳng tương ứng với cực đại trên đường cong đồng phân tử.

- Nếu trên đồ thị tại các tổng nồng độ khác nhau có các vị trí cực đại khác nhau, nhưng hoành độ trùng nhau thì điều đó minh chứng cho sự hằng định của thành phần phức chất. Ngược lại, ở các tổng nồng độ khác nhau mà các hoành độ không trùng nhau thì thành phần của phức bị biến đổi, trong hệ có thể tạo ra một số phức (có sự tạo phức từng nấc).

- Tuy nhiên, nếu sử dụng hai phương pháp đồng phân tử mol và phương pháp tỷ số mol sẽ không cho biết được phức tạo thành là đơn nhân hay phức đa nhân, để giải quyết khó khăn này phải dùng phương pháp Staric- Bacbanel.

1.5.3. Phương pháp Staric - Bacbanel (Phương pháp hiệu suất tương đối)

** Nguyên tắc của phương pháp*

Phương pháp này dựa trên việc dùng phương trình tổng đại số các hệ số tỷ lượng của phản ứng, phương trình này đặc trưng cho thành phần của hỗn hợp cân bằng trong điểm có hiệu suất tương đối cực đại (tỷ lệ cực đại các nồng độ sản phẩm phản ứng so với nồng độ biến đổi ban đầu của một trong các chất tác dụng).

Phương pháp này cho phép xác định thành phần các phức chất tạo được theo bất cứ hệ số tỷ lượng nào. Xét phản ứng tạo phức sau:

$$mM + nR + qR' \rightleftharpoons M_mR_nR_q'$$

Giả sử ta cần xác định tỷ lệ phức giữa M và R (giữa M và R' tiến hành tương tự), khi đó ở nồng độ hằng định của cấu tử M và nồng độ biến thiên của cấu tử R thì nồng độ phức tạo thành C_k được xác định bằng phương trình Bacbanel:

$$C_K = \frac{C_M}{m}.\frac{n-1}{m+n-1} \quad (1)$$

Cách tiến hành:

Chuẩn bị hai dãy dung dịch:

Dãy 1: Cố định nồng độ kim loại (C_M = const), thay đổi nồng độ thuốc thử R (C_R biến đổi).

Dãy 2: Cố định nồng độ thuốc thử (C_R = const), thay đổi nồng độ kim loại (C_M biến đổi)

Trong cả hai dãy thí nghiệm đều lấy nồng độ của ligan thứ hai R' ở điều kiện tối ưu ($C_{R'}$=k.C_M).

Tiến hành đo mật độ quang của từng dung dịch, tìm giá trị cực đại của mật độ quang ΔA_{gh} ứng với nồng độ cực đại của phức C_{Kgh}.

$$C_{Kgh} = \frac{C_M}{m} \text{ hay } C_{Kgh} = \frac{C_R}{n}$$

Đối với dãy 1: Xây dựng đồ thị với hệ trục tọa độ:

$$\frac{C_K}{C_R} = f\left(\frac{C_K}{C_{Kgh}}\right) \text{ hay } \frac{\Delta A_i}{C_R} = f\left(\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}}\right)$$

Từ đồ thị ta lập phương trình tính m và n, từ (1) ta có:

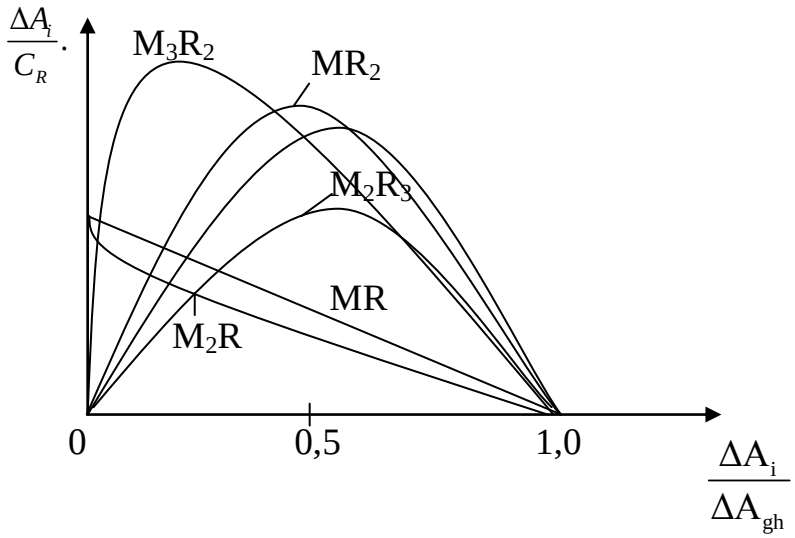
$$\frac{C_K}{C_{Kgh}} = \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}} = \frac{n-1}{m+n-1} \text{ khi } \frac{\Delta A_i}{C_R} = \max$$

Đối với dãy 2: Xây dựng đồ thị với hệ trục tọa độ:

$$\frac{C_K}{C_M} = f\left(\frac{C_K}{C_{Kgh}}\right) \text{ hay } \frac{\Delta A_i}{C_M} = f\left(\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}}\right)$$

Từ đồ thị ta lập phương trình tính m và n, từ (1) ta có:

$$\frac{C_K}{C_{Kgh}} = \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}} = \frac{m-1}{m+n-1} \text{ khi } \frac{\Delta A_i}{C_M} = \max$$



Hình 1.3: Đồ thị biểu diễn các đường cong hiệu suất tương đối xác định tỷ lệ phức

Từ các đường cong hiệu suất tương đối lập được rút ra một số nhận xét:

- Khi không có cực đại trên đường cong hiệu suất tương đối đối với bất kỳ dãy thí nghiệm nào (khi đó đồ thị có dạng một đường thẳng) cũng chỉ ra rằng hệ số tỷ lượng của cấu tử có nồng độ biến thiên bằng 1.

- Nếu đường cong hiệu suất tương đối có điểm cực đại thì nó được xác định bằng biểu thức:

$$\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}} = \frac{n-1}{m+n-1} \text{ khi } \frac{\Delta A_i}{C_R : C_M} = \max.$$

**** Các ưu điểm của phương pháp Staric - Bacbanel***

- Khác với các phương pháp hệ đồng phân tử mol và phương pháp tỷ số mol, phương pháp này cho phép xác định không phải là tỷ số các hệ số lượng mà là các giá trị tuyệt đối của chúng, nghĩa là xác định phức tạo thành đơn nhân hay đa nhân.

- Phương pháp được áp dụng cho các phản ứng với bất kỳ hệ số tỷ lượng nào.

- Phương pháp không có một giới hạn nào và giả thiết nào liên quan đến độ bền của phức.

- Phương pháp cho khả năng thiết lập thành phần phức, khi không có các dữ kiện về nồng độ của chất trong các dung dịch ban đầu, vì rằng chỉ cần giữ hằng định nồng độ ban đầu của một chất và biết nồng độ tương đối của chất thứ hai trong một dung dịch của các dung dịch dãy thí nghiệm.

1.5.4. Phương pháp chuyển dịch cân bằng

* *Phạm vi ứng dụng:* Xác định thành phần phức đơn nhân kém bền.

* *Nguyên tắc:* Ở một nồng độ cố định của ion kim loại M; ligan thứ nhất HR, nếu tăng dần nồng độ của ligan thứ hai HR’ thì cân bằng tạo phức sẽ dịch chuyển sang phải, phương pháp này dựa trên biểu thức hằng số cân bằng.

$$M^{(m+n)} + nHR + mHR' \rightleftharpoons MR_nR_m' + (m+n)H^+ \quad K_{cb}$$

$$K_{cb} = \frac{[MR_nR_m'].[H^+]^{m+n}}{[M].[HR]^n.[HR']^m} \rightarrow \frac{[MR_nR_m']}{[M]} = K_{cb}\frac{[HR]^n.[HR']^m}{[H]^{m+n}}$$

Lấy logarit 2 vế của phương trình ta có:

$$\lg\frac{[MR_nR_m']}{[M].} = \lg K_{cb} + (m+n)pH + n\lg[HR] + m\lg[HR']$$

Mặt khác $[MR_nR_m']$ tỷ lệ thuận với mật độ quang của phức:

$$\Delta A_i = \varepsilon l\,[MR_nR'] \Leftrightarrow [MR_nR'] = \frac{\Delta A_i}{\varepsilon.l}$$

$$[M] = C_M - [MR_nR'] = \frac{\Delta A_{gh}}{\varepsilon.l} - \frac{\Delta A_i}{\varepsilon.l} = \frac{\Delta A_{gh} - \Delta A_i}{\varepsilon.l}$$

Từ đó: $$\frac{[MR_nR_m']_0}{[M]} = \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh} - \Delta A_i}$$

$$\lg\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh} - \Delta A_i} = \lg K_{cb} + (m+n)pH + n\lg[HR] + m\lg[HR']$$

Ở nhiệt độ xác định và pH không đổi thì lgK_{cb} +(m+n)pH +nlg[HR] = const và đặt a = lgK_{cb} +(m+n)pH +nlg[HR] $\rightarrow$ $lg\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh} - \Delta A_i} = a + mlg[HR']$.

Vì phức giữa M và R' là kém bền vì vậy trong thực tế người ta thường lấy $C_{HR} >> C_M$ (nồng độ thuốc thử HR' gấp từ 10 ÷ 100 lần thậm chí gấp 1000 lần)

$$\rightarrow lg[HR'] \approx lgC_{HR'} \rightarrow lg\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh} - \Delta A_i} = a + mlgC_{HR'}$$

Phương trình này có dạng đường thẳng được minh họa trên hình 1.4, nếu phức giữa M và R' là bền, nghĩa là nồng độ ban đầu của thuốc thử và của kim loại là gần nhau khi có nồng độ cân bằng của thuốc thử được tính:

$$[HR'] = C_{HR'} - m.[MR_nR_m']$$

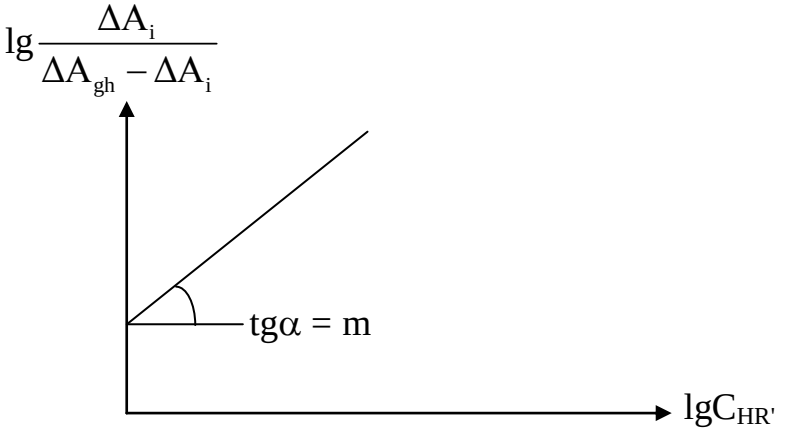
Xây dựng đồ thị phụ thuộc $lg\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh} - \Delta A_i} = f(lgC_{HR})$. Đồ thị có dạng hàm bậc nhất y = mx + b. Từ độ dốc của đường thẳng ta xác định được tgα = m. Giá trị này ứng với thành phần phức, người ta cũng sử dụng phương pháp này xác định thành phần của phức đơn nhân kém bền khi có sự tạo phức từng nấc.

** Cách tiến hành*

Để xác định thành phần phức MR_nR_m' bằng phương pháp chuyển dịch cân bằng đầu tiên, tiến hành khảo sát sự phụ thuộc mật độ quang của dịch chiết phức và nồng độ của thuốc thử HR'. Bằng cách cố định nồng độ của ion kim loại M, thuốc thử HR và thay đổi nồng độ của thuốc thử HR', tiến hành chiết phức trong điều kiện tối ưu. Sau đó sử dụng đoạn tuyến tính trong đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ quang của phức vào nồng độ thuốc thử HR'.

Bảng 1.5. Sự phụ thuộc $lgC_{HR'}$ vào $lg\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}-\Delta A_i}$

STT	$C_{HR'}$	$lgC_{HR'}$	ΔA_{gh}	ΔA_i	$lg\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}-\Delta A_i}$



Hình 1.4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $lg\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}-\Delta A_i}$ vào $lgC_{HR'}$

1.6. CƠ CHẾ TẠO PHỨC ĐA LIGAN [35]

Giả sử sự tạo phức xảy ra theo phương trình:

$$M(OH)_i + qH_mR + pH_mR' \rightleftharpoons M(OH)_i(H_{m-n}R)_q(H_{m'-n'}R')_q + (qn + pn')H^+;\ K_{cb}$$

Áp dụng định luật bảo toàn khối lượng ta có:

$$K_{cb} = \frac{[M(OH)_i(H_{m-n}R)_q(H_{m'-n'}R'_p)].[H^+]^{(qn+pn')}}{[M(OH)_i].[H_mR]^q.[H_{m'}R']^p} \qquad (1)$$

$$K_{cb} = \frac{C_K.h^{(qn+pn')}(1+hK_0^{-1}+K_n^{h-1}+...K_1K_2...K_n^{h-n})^q(1+hK'_0{}^{-1}+K'_1{}^{h-1}+...K'_1K'_2...}{[M(OH)_i].[C_R - qC_K]^q.[C_{R'}-pC_K]^p}$$

Sự phân ly của phức đa ligan:

$$M(OH)_i(H_{m-n})_q(H_{m'-n'}R')_p \rightleftharpoons M(OH)_i + qH_{m-n}R + pH_{m'-n'}R';\ K_H$$

Áp dụng định luật bảo toàn khối lượng ta có:

$$K_{kb} = \frac{[M(OH)_i].[H_{m-n}R]^q.[H_{m'-n'}R']}{[M(OH)_i(H_{m-n}R]_q(H_{m'-n'}R')_p]}$$

$$K_{kb} = \frac{[M(OH)_i].[C_R - qC_K]^q.[C_{R'} - pC_K]^p(K_1.K_2 ... K_n)^q(K'_1.K'_2 ... K'_n)^p}{C_K(1 + hK_0^{-1} + K_1 h^{-1} + ... K_1K_2 ... K_n h^{-n})^q(1 + hK'_0{}^{-1} + K'_1 h^{-1} + ... K'_1K'_2 ... + K'_n h^{-n})^p h^{(qn+pn')}}$$

$$K_{kb} = \frac{(K_1.K_2 ... K_n)^q(K'_1.K'_2 ... K'_n)^p}{h^{(qn+n'p)}} \times B \qquad (2)$$

Lấy logarit hai vế của (2) ta được:

$$- \lg B = (qn + pn')pH - \lg \frac{K_{kb}}{(K_1.K_2 ... K_n)^q(K'_1.K'_2 ... K'_n)^p}$$

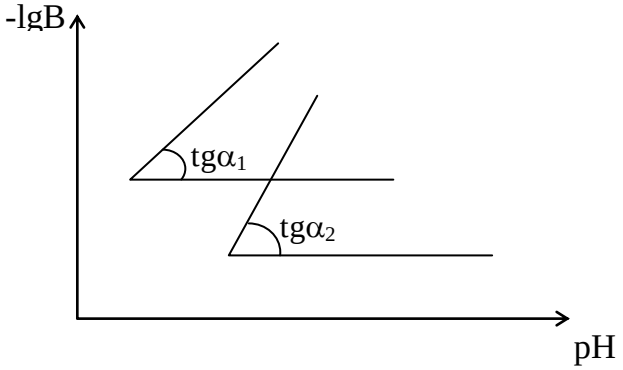
Vậy: $$-\lg B = (qn + pn')pH - \lg \frac{K_{kb}}{Q} \qquad (3)$$

Với $Q = (K_1.K_2 ... K_n)^q(K'_1.K'_2 ... K'_n)^p$

Phương trình (3) tuyến tính khi có sự tạo phức đa ligan với hệ gốc nguyên dương ($tg\alpha = qn + pn'$). Để xác định n, n', i ta xây dựng đồ thị sự phụ thuộc -lgβ vào pH ở khoảng tuyến tính trên đường cong sự phụ thuộc mật độ quang vào pH. Giá trị xác định khi giá trị i có được ở một pH xác định C_R, $C_{R'}$, q, p, K_0, K_1... K'_1, K'_2...đã biết và $C_K = C_M.\Delta A_i/\Delta A_{gh}$.

Bảng 1.6: Xây dựng đường cong sự phụ thuộc -lgB= f(pH)

pH	ΔA_i	C_K	C_R-qC_K	-lgB				K_{cb}	K_{kb}	β
				M i=0	M(OH) i=1	$M(OH)_2$ i=2	$M(OH)_3$ i=3			
pH_1										
pH_2										
...										
pH_i										
								$\overline{K}_{cb}$	$\overline{K}_{kb}$	$\overline{\beta}$



Hình 1.5: Đồ thị phụ thuộc -lgB vào pH

Lập bảng và vẽ đồ thị ta tính được tgα, biết p, q thì ta tính được n' từ đó tìm được n. Đường thẳng tuyến tính của $M(OH)_i$ cho biết giá trị i tương ứng, vậy ta có thể xác định n, n', i do đó biết được dạng tồn tại của ion trung tâm của ligan thứ nhất và ligan thứ hai đi vào phức, từ đó viết được phương trình tạo phức và tính được các thông số của phức.

Trong trường hợp có nhiều đường thẳng tuyến tính sự phụ thuộc -lgB vào pH thì chọn dạng ion $M(OH)_i$ có giá trị nhỏ nhất làm dạng tồn tại chủ yếu.

1.7. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HỆ SỐ HẤP THỤ PHÂN TỬ CỦA PHỨC [12]

1.7.1. Phương pháp Komar xác định hệ số hấp thụ phân tử của phức

Giả sử phản ứng tạo phức xảy ra theo phương trình:

$$M + qHR \rightleftharpoons MRq + qH^+ \quad K_{cb} \qquad (1)$$

Ở điều kiện thí nghiệm:

Nhiệt độ, pH, lực ion, bề dày cuvet và bước sóng không đổi. Nồng độ ban đầu của các cấu tử M, HR luôn theo tỷ lệ hằng định.

$$C_{HR} = qC_M$$

Trường hợp thuốc thử phức đều có màu và đặt:

$$C_M = C;\ C_{HR} = qC;\ [MR_q] = X$$

$$[M] = C - X;\ [HR] = q(C - X);\ [H^+] = h.$$

ε_{HR}, C_{MR_q} là các hệ số hấp thụ phân tử của thuốc thử và phức.

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng (1) với thí nghiệm thứ (i) ta có:

$$K_{cb} = \frac{[MR_q]h^q}{[M].[HR]^q} = \frac{X_1.h^q}{(C_i - X_i).[q(C_i - X_i)]^q} \quad (2)$$

$$X_i = \frac{K_{cb}(C_i - X_i).[q[C_i - X_i])^q}{h^q} \quad (3)$$

Theo định luật hấp thụ ánh sáng và định luật cộng tính ta có:

$$\Delta A_i = \varepsilon_{HR}.[HR]l + \varepsilon_{MR_q}.[MR_q]l$$

Trong đó: *ΔA_i: Là mật độ quang của dung dịch*

l: Là bề dày cuvet

Suy ra: $\Delta A_i = \varepsilon_{HR}.q(C - X_i)l + \varepsilon_{MR_q}.X_i.l$ (5)

Từ (5) suy ra: $X_i = \frac{\Delta A_i - q.l.\varepsilon_{HR} C_i}{\varepsilon_{MR_q}.l - q.\varepsilon_{HR}.l}$ (6)

Thay (6) vào (3) ta có:

$$\frac{\Delta A_i - q.l.\varepsilon_{HR} - C_i}{\varepsilon_{MR_q}.l - q.\varepsilon_{HR}.l} = \left(\frac{q}{h}\right)^q.K_{cb}\left[\frac{C_i.l.\varepsilon_{MR_q} - \Delta A_i}{\varepsilon_{MR_q}.l - q.l.\varepsilon_{HR}}\right]^{q+1} \quad (7)$$

Ở thí nghiệm thứ k ta cũng có:

$$\frac{\Delta A_k - q.l.\varepsilon_{HR} - C_k}{\varepsilon_{MR_q}.l - q.\varepsilon_{HR}.l} = \left(\frac{q}{h}\right)^q.K_{cb}\left[\frac{C_k.l.\varepsilon_{MR_q} - \Delta A_k}{\varepsilon_{MR_q}.l - q.l.\varepsilon_{HR}}\right]^{q+1} \quad (8)$$

Chia (7) cho (8) ta được:

$$\frac{C_i.l.\varepsilon_{MR_q} - \Delta A_i}{C_k.l.\varepsilon_{MR_q} - \Delta A_k} = \left[\frac{\Delta A_i - q.l.C_i.\varepsilon_{HR}}{\Delta A_k - q.l.C_k.\varepsilon_{HR}}\right]^{1/q+1} = B \quad (9)$$

B xác định được vì q, l, ε_{HR}, ΔA_i, C_i, C_k đã biết và $C_i = n.C_k$.

từ (9) ta có: $\varepsilon_{MR_q}(l.C_i - B.l.C_k) = \Delta A_i - B.\Delta A_k$

$$\varepsilon_{MR_q} = \frac{n(\Delta A_i - \Delta A_k)}{[C_i(n - B)]} \quad (10)$$

Các giá trị ε_{MR_q} tính được, nó là giá trị trung bình từ một số cặp thí nghiệm với nồng độ C_i và C_k của kim loại thay đổi.

1.7.2. Phương pháp xử lý thống kê đường chuẩn

Đường chuẩn của phức tuân theo quy định luật Beer có dạng:

$$\Delta A_i = a + b \times C_i$$

Trong đó:

$$a = \frac{\sum C_i^2 . \sum \Delta A_i - (\sum C_i)^2 . \sum \Delta A_i}{n.\sum C_i^2 - (\sum C_i)^2}$$

$$b = \frac{n.\sum C_i \Delta A_i - \sum C_i . \sum \Delta A_i}{n.\sum C_i^2 - (\sum C_i)^2} = \varepsilon \text{ phức}$$

1.7.3. Đánh giá kết quả phân tích

Để thu được kết quả của phép phân tích với độ chính xác cao, ngoài việc lựa chọn các điều kiện tối ưu, phương pháp và các thao tác thí nghiệm thì việc sử lý và đánh giá các kết quả cũng có một ý nghĩa rất quan trọng. Để đánh giá độ chính xác của kết quả phân tích chúng tôi áp dụng các phương pháp toán học thống kê [13] với một số nội dung sau:

- Xác định độ lặp lại của các kết quả phân tích.

Khi tiến hành phân tích n lần với các giá trị X_1, X_2, X_3.....X_i ta sẽ có:

- Hàm lượng trung bình: $\overline{X} = \frac{\Sigma X_i}{n}$

- Phương sai: $S^2 = \frac{\Sigma(X_i - \overline{X})^2}{n-1}$

- Độ lệch chuẩn trung bình: $S_{\overline{X}} = \sqrt{\frac{S^2}{n}}$

- Xác định độ tin cậy của kết quả phân tích.

- Cận tin cậy $\varepsilon = t_{p;k} . S_{\overline{X}}$

Trong đó $t_{p;k}$ là hàm phân bố student ứng với bậc tự do k (k=n-1) và xác suất p.

- Khoảng tin cậy $\overline{X}-\varepsilon \le a \le \overline{X}+\varepsilon$

Nếu ε càng nhỏ thì $\overline{X}$ càng gần tới giá trị thực

- Hàm phân bố thực nghiệm $t_{tn} = \dfrac{|\overline{X}-a|}{S_{\overline{X}}}$

So sánh t_{tn} với $t_{p;k}$ nếu $t_{tn} < t_{p;k}$ thì $\overline{X} \neq a$ là do nguyên nhân ngẫu nhiên hay kết quả phân tích là tin cậy và chấp nhận được.

- Sai số tương đối $q\% = \dfrac{\varepsilon}{\overline{X}}.100 = \dfrac{t_{p;k}.S_{\overline{X}}}{\overline{X}}.100$

Chương II
KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ và thiết bị nghiên cứu

2.1.1. Dụng cụ

Các dụng cụ thuỷ tinh đo thể tích như: pipet, micropipet, buret, eclen, bình định mức, cốc thuỷ tinh có thể tích khác nhau... đều được ngâm rửa kỹ bằng hỗn hợp có tính oxy hoá mạnh như hỗn hợp sunfocromic, tráng rửa bằng nước cất một lần và hai lần.

2.1.2. Thiết bị nghiên cứu

- Cân phân tích: Các phép cân được thực hiện trên cân phân tích Precisa (Trung Quốc) có độ chính xác ± 0,0001g.

- Máy đo pH - S25 (Trung Quốc) được chuẩn hoá bằng các dung dịch đệm chuẩn pH = 7,00 và pH = 10,00 trước khi dùng.

- Máy đo quang UV-1240 SHIMADZU và UV-1700 SHIMADZU (Nhật Bản).

- Tính toán và xử lý số liệu thực nghiệm bằng chương trình MS-Excell, phần mềm đồ hoạ Matlab 5.3 và chương trình MS-Excell trên máy vi tính.

- Sử dụng nước cất hai lần.

2.2. Pha chế hoá chất

Tất cả hoá chất sử dụng trong luận văn đều thuộc loại tinh khiết hoá học (PC) hoặc tinh khiết phân tích (PA), nước cất một lần và hai lần.

2.2.1. Dung dịch Fe^{3+} 10^{-3} M

Cân chính xác 0,2703g $FeCl_3.6H_2O$ trên cân phân tích, hoà tan trong HCl 0,1M, rồi sau đó pha loãng bằng dung dịch HCl 0,01M trong bình định mức 1000ml, lắc đều, rồi định mức đến vạch, ta được dung dịch Fe^{3+} 10^{-3}M. Các dung dịch Fe^{3+} có nồng độ bé hơn được pha từ dung dịch này. Dung dịch

Fe^{3+} được kiểm tra lại nồng độ bằng phương pháp chuẩn độ thể tích với EDTA với chỉ thị axit sunfosalixilic.

2.2.2. Dung dịch (PAN- 2) 10^{-3}M.

Cân chính xác trên cân phân tích 0,0623g (PAN- 2), hòa tan trong bình định mức 250ml bằng một lượng axeton (đủ để hòa tan (PAN- 2)), lắc đều rồi định mức bằng nước cất hai lần đến vạch ta được dung dịch (PAN- 2) có nồng độ 10^{-3}M. Các dung dịch có nồng độ bé hơn được pha từ dung dịch này.

2.2.3. Dung dịch SCN^-: 3.10^{-1}M. (KSCN)

Cân chính xác trên cân phân tích 97,180g KSCN (PA), hòa tan bằng nước cất hai lần vào bình định mức dung tích 1 lít thu được dung dịch KSCN 1M. Hút 30ml KSCN 1M cho vào bình định mức 100ml, thêm nước cất, lắc đều rồi định mức đến vạch, ta được dung dịch SCN^- 0,3M.

2.2.4. Các dung môi

Các dung môi đều dùng loại PA:

- Dung môi là rượu n- butylic bão hoà nước.

Cho rượu n- butylic loại PA vào phễu chiết, sau đó thêm 1/5 thể tích nước cất 2 lần, lắc đều, chiết tách phần nước không hoà tan vào rượu ta thu được rượu n- butylic bão hoà nước.

2.2.5. Dung dịch hóa chất khác

Dung dịch KCl 1M sử dụng để điều chỉnh lực ion $\mu = 0,1$ được pha chế bằng cách cân chính xác trên cân phân tích 7,455g KCl (PA) chuyển vào bình định mức 100ml, thêm nước cất hai lần, lắc đều rồi định mức đến vạch thu được dung dịch KCl có nồng độ 1M.

Pha chế các dung dịch NaOH và HCl ở các nồng độ khác nhau được pha chế từ các loại hoá chất PA dùng để điều chỉnh pH thích hợp.

Các dung môi hữu cơ như: Benzen, Clorofom, Rượu isobutylmetylxeton (MIBX) dùng để chiết phức đều thuộc loại tinh khiết hóa học hoặc tinh khiết phân tích.

2.3. Cách tiến hành thí nghiệm

2.3.1. Chuẩn bị dung dịch so sánh PAN- 2

Hút chính xác một thể tích cần thiết dung dịch (PAN- 2) cho vào cốc, thêm dung dịch KCl 1M để được lực ion hằng định. Điều chỉnh pH bằng dung dịch NaOH hoặc dung dịch HCl đến giá trị cần thiết (kiểm tra bằng máy pH mét), sau đó chuyển dung dịch vào bình định mức 10ml, tráng cốc, thêm nước cất hai lần đã chỉnh cùng pH đến vạch định mức. Chuyển dung dịch vào phễu chiết và chiết lên pha hữu cơ, loại bỏ phần nước, lấy phần dịch chiết dùng để làm dung dịch so sánh khi đo mật độ quang của phức trong dung môi hữu cơ.

2.3.2. Dung dịch các phức (PAN-2) - Fe^{3+} - SCN^-

Hút chính xác một thể tích dung dịch Fe^{3+}, thêm một thể tích xác định dung dịch (PAN- 2) và một thể tích xác định dung dịch SCN^-, sau đó cho thêm một thể tích xác định dung dịch KCl 1M để giữ lực ion cố định. Thêm nước cất hai lần vào dung dịch này, điều chỉnh pH bằng dung dịch NaOH hoặc dung dịch HCl đến giá trị cần thiết (kiểm tra bằng máy pH mét), sau đó chuyển dung dịch vào bình định mức 10ml, rửa điện cực, tráng cốc, thêm nước cất hai lần đã chỉnh cùng pH đến vạch định mức, để cho dung dịch phức ổn định. Chuyển dung dịch phức vào phễu và chiết vào pha hữu cơ, loại bỏ phần nước, lấy phần dịch chiết của phức đo mật độ quang với dung dịch so sánh là dịch chiết (PAN- 2) ở trên.

2.3.3. Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu sự tạo phức đa ligan (PAN- 2) - Fe^{3+}- SCN^- trong các dung môi hữu cơ khác nhau (không phân cực, ít phân cực, phân cực) nhằm chọn được dung môi chiết tốt nhất, áp dụng để nghiên cứu phức đa ligan bằng phương pháp chiết - trắc quang.

Xác định các điều kiện tạo phức tối ưu như: Bước sóng tối ưu (λ_{max}), khoảng pH tối ưu ($pH_{tư}$), thời gian tối ưu ($t_{tư}$), thể tích pha hữu cơ chiết tối ưu, số lần chiết...

Các thí nghiệm nghiên cứu được tiến hành ở các điều kiện tối ưu.

2.4. Xử lý các kết quả thực nghiệm

- Giản đồ phân bố các dạng tồn tại của Fe^{3+}, thuốc thử (PAN- 2) và SCN^- được xử lý bằng phần mềm đồ họa Matlab 5.3.

- Cơ chế phản ứng, phương trình đường chuẩn và các tham số định lượng của phức được xử lý trên máy tính bằng chương trình Descriptive statistic, Regression trong phần mềm MS- Excel.

Chương III
KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN

3.1. NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC ĐA LIGAN (PAN-2)-Fe^{3+}- SCN^- TRONG DUNG MÔI HỮU CƠ

3.1.1. Nghiên cứu hiệu ứng tạo phức đa ligan

Chúng tôi tiến hành khảo sát phổ hấp thụ phân tử của thuốc thử (PAN- 2), phức đa ligan (PAN- 2) - Fe^{3+}-SCN^- ở các điều kiện tối ưu, bằng cách chuẩn bị các dung dịch trong bình định mức 10,00ml sau đó chiết bằng 4,00ml dung môi n- butylic trong các điều kiện tối ưu như sau:

Chuẩn bị các dung dịch:

Dung dịch so sánh: C_{PAN-2} = 6,00.10^{-5}M, C_{KCl} = 0,1M (μ = 0,1).

Dung dịch phức (PAN- 2) - Fe^{3+}- SCN^- ở pH = 5,40:

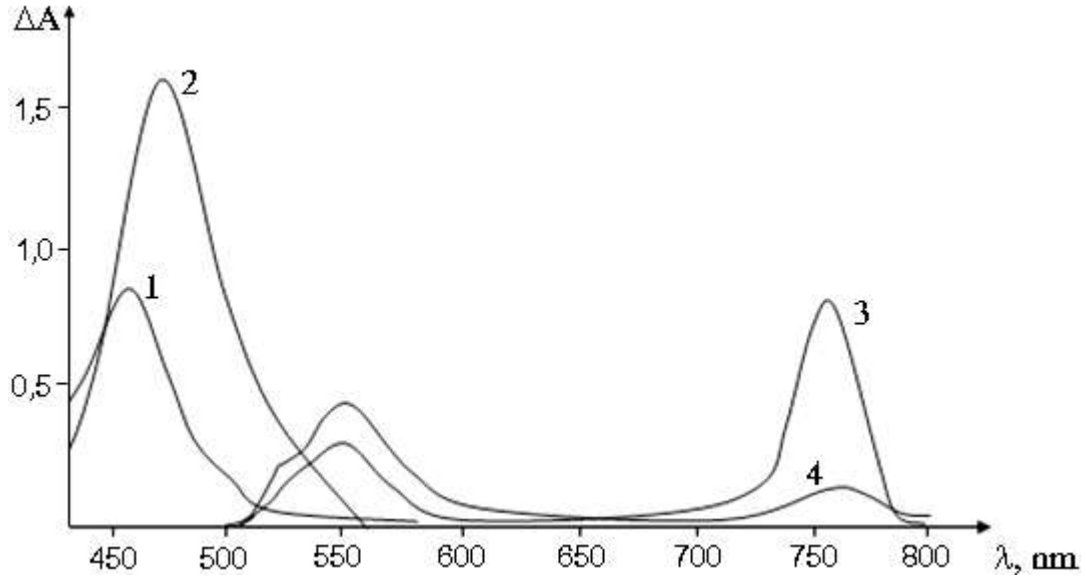
C_{Fe3+} = 3,00.10^{-5}M, C_{PAN-2}= 6,00.10^{-5}M, C_{SCN-}= 9,00.10^{-2}, C_{KCl}= 0,1M.

Tiến hành đo phổ hấp thụ phân tử của thuốc thử (PAN- 2) (So với dung môi n- butylic), phức đa ligan (PAN- 2) - Fe^{3+}- SCN^- (so với dịch chiết (PAN- 2)) tại các bước sóng khác nhau. Kết quả được trình bày trong bảng 3.1 và hình 3.1:

Bảng 3.1: Số liệu phổ hấp thụ phân tử của phức (PAN- 2) - Fe^{3+}- SCN^- trong dung môi rượu n- butylic. (l = 1,001cm; μ = 0,1; pH = 5,40).

λ (nm)	ΔA_i (trong rượu n- butylic)	λ (nm)	ΔA_i (trong rượu n- butylic)	λ (nm)	ΔA_i (trong rượu n-butylic)
500	-0,142	600	0,125	700	0,021
505	-0,122	605	0,102	705	0,025
510	-0,110	610	0,099	710	0,027
515	-0,084	615	0,084	715	0,059
520	0,002	620	0,079	720	0,103
525	0,018	625	0,068	725	0,175
530	0,042	630	0,051	730	0,236
535	0,062	635	0,045	735	0,290
540	0,110	640	0,042	740	0,355
545	0,116	645	0,040	745	0,458
550	0,301	650	0,039	750	0,566
555	0,329	655	0,036	755	0,624
560	0,378	660	0,034	760	0,696
565	**0,448**	665	0,033	**764**	**0,712**
570	0,402	670	0,032	770	0,702
575	0,355	675	0,029	775	0,644
580	0,313	680	0,026	780	0,574
585	0,193	685	0,019	785	0,440
590	0,166	590	0,012	790	0,296
595	0,152	695	0,019	795	0,092

Phổ hấp thụ phân tử của phức và thuốc thử được trình bày trên hình 3.1:



Hình 3.1: Phổ hấp thụ phân tử của thuốc thử (PAN-2), các phức đơn và phức đa ligan Fe (III)

(1): (PAN- 2) (pH = 5,40) đo so với dung môi hữu cơ.

(2): Phức đơn Fe^{3+}- SCN^- (pH =5,40) đo so với nước.

(3): Phức đa ligan (PAN- 2) - Fe^{3+}- SCN^- đo với (PAN- 2) trong dung môi hữu cơ.

(4): Phức đơn (PAN- 2) - Fe^{3+} đo với (PAN- 2) trong dung môi hữu cơ.

Phổ của phức (PAN- 2) - Fe^{3+}- SCN^- hấp thụ ở hai bước sóng cực đại (λ_1^{max} = 565nm và λ_2^{max} = 764nm). Do ở cực đại thứ 2, bước sóng λ_2^{max} cách xa λ^{max} của (PAN- 2) và có mật độ quang cao hơn hẳn mật độ quang ở λ_1^{max}, nên chúng tôi chọn λ_2^{max} = 764 làm bước sóng để nghiên cứu các quá trình tiếp theo.

Kết quả cho thấy: trong dung môi rượu n- butylic so với thuốc thử (PAN- 2), phổ hấp thụ của phức đa ligan (PAN- 2) - Fe^{3+} - SCN^- dịch chuyển về vùng sóng dài hơn, kết quả đó được trình bày trong bảng 3.2:

Bảng 3.2: Bước sóng hấp thụ cực đại của (PAN- 2) và phức đa ligan

Dung dịch nghiên cứu	pH	λ_{max} (nm)	ΔA_i
(PAN- 2)	5,40	470	0,766
(PAN- 2)-Fe^{3+}-SCN^-	5,40	764	0,712

Trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi tiến hành đo mật độ quang của phức (PAN- 2)- Fe^{3+}- SCN^- tại bước sóng tối ưu là 764nm.

3.1.2. Dung môi chiết phức đa ligan (PAN-2) - Fe^{3+}- SCN^-

Chuẩn bị các dung dịch:

Dung dịch so sánh: $C_{PAN-2} = 5{,}00.10^{-5}$M, $C_{KCl} = 0{,}1$M, pH = 5,40.

Dung dịch phức (PAN- 2) - Fe^{3+}- SCN^- ở pH = 5,40:

$C_{Fe3+} = 3{,}00.10^{-5}$M, $C_{PAN-2} = 6{,}00.10^{-5}$M,

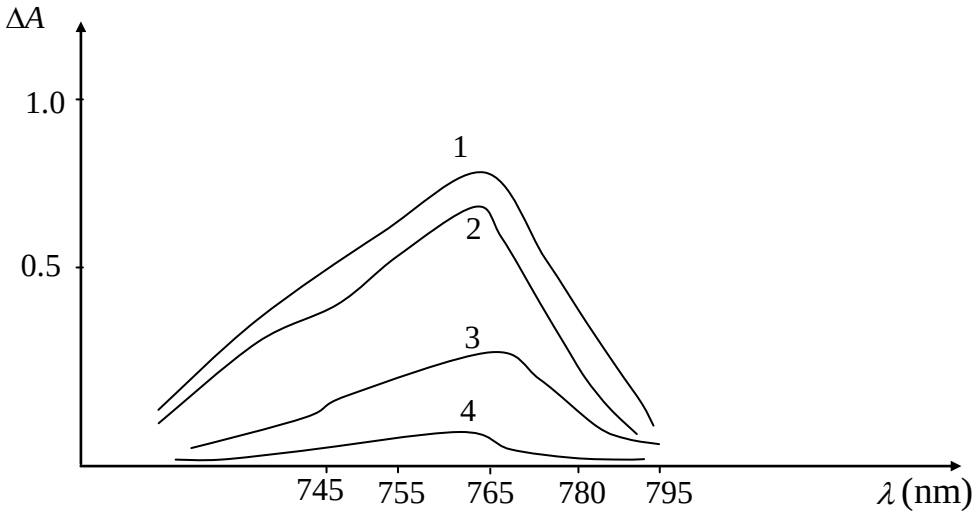
$C_{SCN-} = 9{,}00.10^{-5}$M, $\lambda_{max} = 764$nm.

Tiến hành chiết các dung dịch trên bằng các dung môi hữu cơ khác nhau (4,00ml), sau đó đo mật độ quang của các dịch chiết trong các điều kiện tối ưu.

Kết quả được trình bày ở bảng 3.3 và hình 3.2:

Bảng 3.3: Mật độ quang của phức (PAN-2) - Fe^{3+}- SCN^- trong các dung môi hữu cơ khác nhau (l = 1,001cm, μ = 0,1, pH = 5,40)

λ(nm)	ΔA_i (PAN-2)-Fe^{3+} -SCN^- (n- butylic)	ΔA_i (PAN-2)-Fe^{3+} -SCN^- isobutylmetylxeton	ΔA_i (PAN-2)-Fe^{3+} -SCN^- (Clorofom)	ΔA_i (PAN-2)-Fe^{3+} -SCN^- (benzen)
705	0,025	0,024	0,014	0,003
710	0,037	0,044	0,029	0,005
715	0,059	0,052	0,032	0,006
720	0,103	0,070	0,610	0,008
725	0,175	0,116	0,095	0,009
730	0,236	0,187	0,132	0,012
735	0,290	0,201	0,138	0,018
740	0,355	0,215	0,245	0,040
745	0,458	0,357	0,254	0,049
750	0,566	0,491	0,365	0,058
755	0,624	0,588	0,375	0,059
760	0,696	0,612	0,399	0,079
764	**0,712**	**0,642**	0,414	**0,096**
770	0,702	0,614	**0,421**	0,096
775	0,644	0,590	0,295	0,091
780	0,574	0,564	0,263	0,074
785	0,440	0,382	0,255	0,061
790	0,296	0,267	0,202	0,057
795	0,192	0,173	0,166	0,031
800	0,121	0,092	0,052	0,022



Hình 3.2: Phổ hấp thụ phân tử của phức đa ligan (PAN-2)-Fe^{3+}- SCN^- trong các dung môi nhau

(1): Phổ hấp thụ phân tử của phức trong dung môi rượu n- butylic

(2): Phổ hấp thụ phân tử của phức trong dung môi isobutylmetylxeton

(3): Phổ hấp thụ phân tử của phức trong dung môi clorofom

(4): Phổ hấp thụ phân tử của phức trong dung môi benzen

Bảng 3.4: Các tham số phổ hấp thụ phân tử của phức (PAN-2)-Fe^{3+}- SCN^- trong các dung môi hữu cơ nhau

STT	Dung môi	pH	λ_{max}(nm)	ΔA_{max}
1	Rượu n- butylic	5,40	764	0,712
2	isobutylmetylxeton	5,40	768	0,645
3	Clorofom	5,40	770	0,421
4	Benzen	5,40	764	0,096

Phức nghiên cứu (PAN- 2)-Fe^{3+}- SCN^- chiết tốt trong các dung môi phân cực. Đặc biệt là trong dung môi rượu n- butylic, mật độ quang của phức có giá trị lớn nhất. Vì vậy trong quá trình nghiên cứu tiếp theo chúng tôi sử dụng dung môi rượu n- butylic để chiết phức nghiên cứu.

3.1.3. Nghiên cứu các điều kiện tối ưu cho sự tạo phức và chiết phức đa ligan (PAN-2)-Fe^{3+}- SCN^-

3.1.3.1. Sự phụ thuộc mật độ quang của phức đa ligan vào thời gian sau khi chiết

Chuẩn bị các dung dịch:

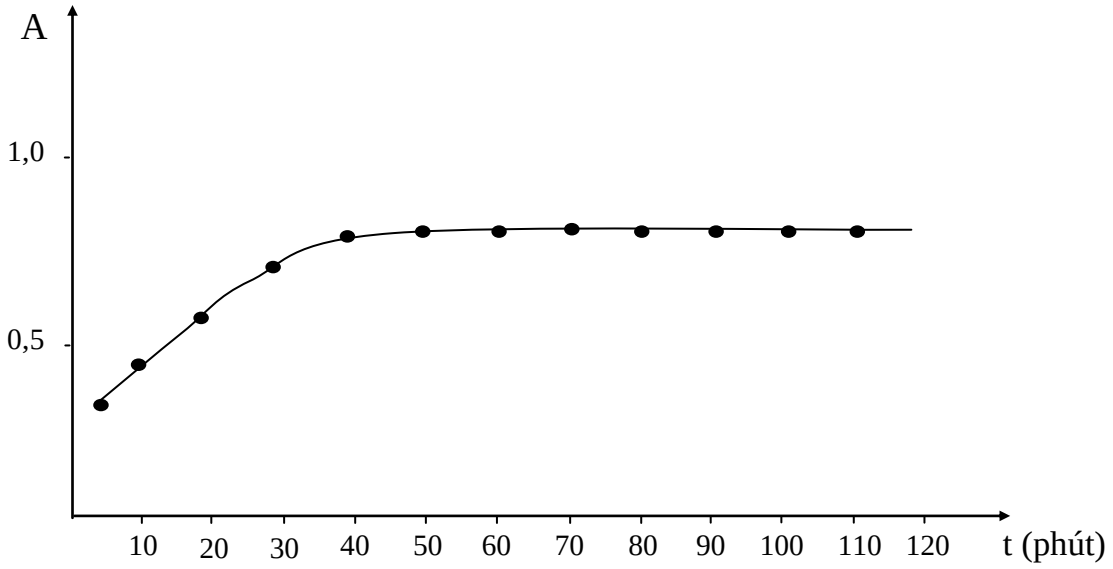
Dung dịch so sánh:: C_{PAN-2} = 6,00.10^{-5} M, C_{KCl} = 0,1 M, pH=5,40

Dung dịch phức (PAN- 2)- Fe^{3+}-SCN^- ở pH=5,40: $C_{Fe^{3+}}$ = 3,00.10^{-5} M, C_{PAN-2} = 6,00.10^{-5} M, C_{SCN^-} = 9,00.10^{-2} M, C_{KCl} = 0,1 M, λ_{max}=764 nm.

Tiến hành chiết thuốc thử và phức bằng 4,00ml dung môi rượu n-butylic. Sau đó đo mật độ quang của dịch chiết phức ở những khoảng thời gian khác nhau, kết quả được trình bày trong bảng 3.5 và hình 3.3.

Bảng 3.5: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức (PAN-2)-Fe^{3+}-SCN^- vào thời gian (l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40,λ_{max} = 764nm)

t (phút)	ΔA_i	t (phút)	ΔA_i
5	0,392	50	0,711
10	0,455	60	0,711
15	0,515	70	0,712
20	0,554	80	0,712
25	0,623	90	0,712
30	0,680	100	0,713
40	0,736	120	0,713



Hình 3.3: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc mật độ quang của phức (PAN-2)-Fe^{3+}-SCN^- trong pha hữu cơ vào thời gian

Kết quả cho thấy mật độ quang của phức sau khi chiết lên pha hữu cơ 45 phút bắt đầu ổn định và bền trong khoảng thời gian dài. Các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi tiến hành đo mật độ quang của phức sau khi chiết là 45 - 60 phút.

3.1.3.2. Sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào pH chiết

Chuẩn bị các dung dịch:

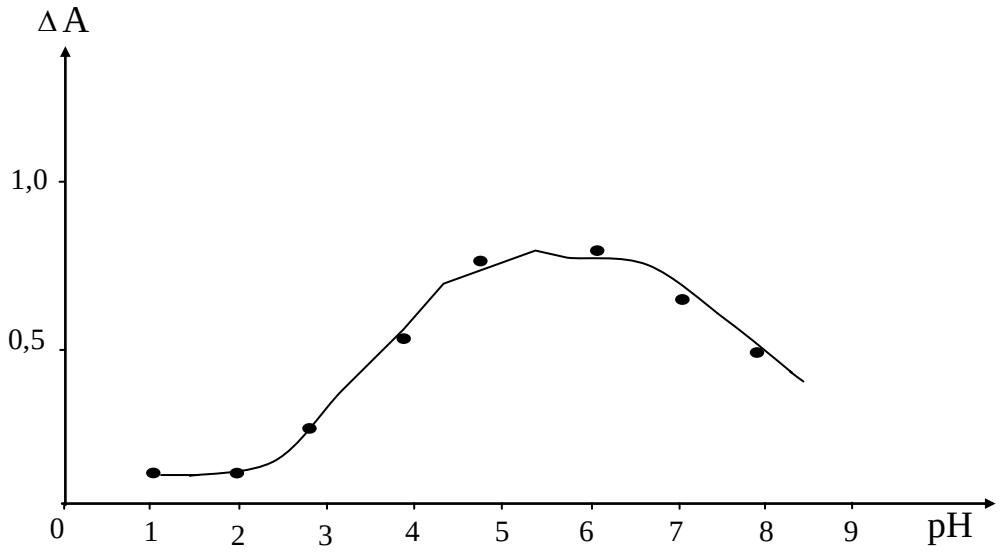
Dung dịch so sánh: C_{PAN-2} = 6,00.10^{-5} M, C_{KCl} = 0,1 M, pH=5,40

Dung dịch phức: (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- ở pH=5,40: $C_{Fe^{3+}}$ = 3,00.10^{-5} M, C_{PAN-2} = 6,00.10^{-5} M, C_{SCN^-} = 9,00.10^{-2} M, C_{KCl} = 0,1 M, λ_{max}=764 nm.

Tiến hành điều chỉnh dung dịch thuốc thử và phức tại các giá trị pH khác nhau, sau đó chiết bằng 4,00 ml dung môi rượu n- butylic. Đo mật độ quang của dịch chiết phức tại các điều kiện tối ưu, kết quả được trình bày trong bảng 3.6 và hình 3.4:

Bảng 3.6: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- vào pH chiết (λ_{max}=764nm, l=1,001cm, μ =0,1)

pH	ΔA_i	pH	ΔA_i
2,00	0,057	5,40	0,712
3,00	0,218	6,00	0,657
4,00	0,443	7,00	0,627
5,00	0,628	8,00	0,425



Hình 3.4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc mật độ quang của phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- vào pH chiết

Từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc mật độ quang của phức đa ligan vào pH chúng tôi có một số nhận xét:

- Phức (PAN-2)-Fe^{3+}- SCN^- có mật độ quang tăng dần từ pH = 2,00; đạt cực đại và ổn định ở khoảng pH =4,10 ÷ 6,50, sau đó bắt đầu giảm khi pH > 6,50. Do vậy khoảng pH tối ưu là 4,10 ÷ 6,50. Để mật độ quang của phức đa ligan ổn định, chúng tôi chọn pH = 5,40 cho những quá trình tiếp theo.

- Chỉ có một khoảng pH chiết tối ưu, nghĩa là chỉ có một phức được tạo thành trong dung dịch.

- Phức được chiết ở vùng có pH khá thấp, điều này cho phép giảm sai số gây ra do hiện tượng thuỷ phân, do tạo phức dạng polime và phức đa nhân của ion trung tâm, từ đó làm tăng độ chọn lọc và độ chính xác của phép phân tích chiết - trắc quang xác định sắt vì chỉ có phức bền trong mới tồn tại trong môi trường có pH thấp.

3.1.3.3. Sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào nồng độ SCN^-

Chuẩn bị các dung dịch:

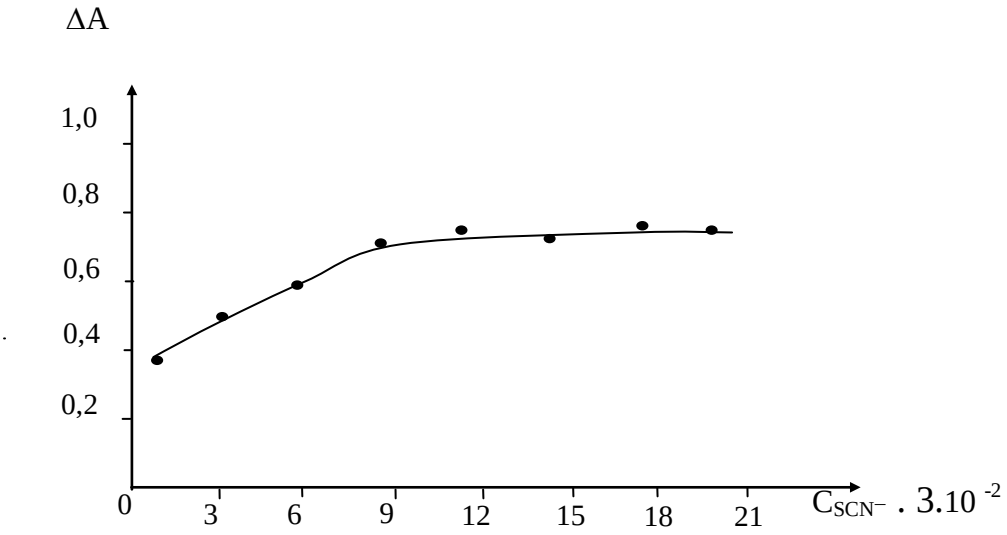
Dung dịch so sánh:: $C_{PAN-2} = 6{,}00.10^{-5}$ M, $C_{KCl} = 0{,}1$ M, pH=5,40

Dung dịch phức (PAN-2)- Fe^{3+}-SCN^- ở pH=5,40: $C_{Fe^{3+}} = 3{,}00.10^{-5}$ M,

$C_{PAN-2} = 6{,}00.10^{-5}$ M, $C_{KCl} = 0{,}1$ M, λ_{max}=764 nm, nồng độ SCN^- thay đổi. Tiến hành chiết thuốc thử (PAN-2) và phức bằng 4,00ml dung môi rượu n- butylic. Sau đó đo mật độ quang của dịch chiết phức các điều kiện tối ưu, kết quả được trình bày trong bảng 3.7 và hình 3.5.

Bảng 3.7: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức (PAN-2)-Fe^{3+}-SCN^- vào nồng độ SCN^- (l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40,λ_{max} = 764nm)

C_{SCN}–3.10^{-2}M	ΔA_i	C_{SCN}–3.10^{-2}M	ΔA_i
0,75	0,350	5,1	0,706
1,5	0,450	5,7	0,707
2,1	0,451	6,0	0, 706
2,7	0,584	6,6	0,710
3,3	0,681	7,5	0,711
3,9	0,702	8,1	0,708
4,5	0,704	9,0	0,712



Hình 3.5: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc mật độ quang của phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- vào nồng độ SCN^-

Kết quả cho thấy mật độ quang của phức đạt cực đại khi nồng độ SCN^- lớn hơn nồng độ của ion kim loại là 3000 lần.Trong các phép đo về sau chúng tôi lấy nồng độ của thuốc thử thứ hai là: C_{SCN^-} =9,00.10^{-2} M.

3.1.3.4. Xác định thể tích dung môi chiết tối ưu

Chuẩn bị các dung dịch:

+ Dung dịch so sánh: C_{PAN-2} = 6,00.10^{-5}M, pH = 5,40; C_{KCl} = 0,1M.

+ Dung dịch phức đa ligan có: $C_{Fe^{3+}}$ = 3,00.10^{-5}M; C_{PAN-2} = 6,00.10^{-5}M; C_{SCN^-} = 9,00.10^{-2}M; pH = 5,40; C_{KCl} = 0,1M; λ_{max} = 764nm.

Tiến hành đo mật độ quang của phức đa ligan trong pha nước trước khi chiết ta được giá trị ΔA_1. Dùng các thể tích khác nhau V_1, V_2...V_i (ml) của rượu n- butylic để chiết phức đa ligan, đo mật độ quang của phức đa ligan trong pha nước sau khi chiết được giá trị ΔA_2. Khi đó hiệu suất chiết (R%) được xác định theo công thức: $R\% = \frac{\Delta A_1 - \Delta A_2}{\Delta A_1}.100$

Để chọn thể tích dung môi hữu cơ tối ưu (V_o), chúng tôi dùng các thể tích rượu n- butylic lần lượt là: 3,00ml; 4,00ml; 5,00ml; 6,00ml; 7,00ml. Thể tích dung môi hữu cơ tối ưu là thể tích ứng với giá trị phần trăm chiết lớn và giá trị mật độ quang của phức đa ligan trong dung dịch chiết cũng là lớn, kết quả được trình bày trong bảng 3.8.

Bảng 3.8: Sự phụ thuộc phần trăm chiết phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- vào thể tích dung môi (l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40,λ_{max} = 764nm)

STT	V (ml) dung môi	V (ml) nước sau khi chiết)	ΔA_i (phức trong dung môi)	ΔA_1 (phức trong nước trước khi chiết)	ΔA_2 (phức trong nước sau khi chiết)	R(%)
1	3	10,3	0,733	0,311	0,016	94,85
2	**4**	**10,1**	**0,712**	**0,314**	**0,011**	**96,50**
3	5	10,0	0,681	0,320	0,010	96,88
4	6	9,8	0,649	0,323	0,007	97,83
5	7	9,6	0,618	0,319	0,004	98,75

Kết quả nghiên cứu cho thấy: Thế tích pha nước trước khi chiết và sau khi chiết thay đổi không đáng kể, nên một cách gần đúng có thể coi thể tích pha nước không thay đổi. Hiệu suất chiết tăng lên khi tăng thể tích pha hữu cơ, khi chiết với 3,00ml dung môi hữu cơ thì mật độ quang của phức trong pha hữu cơ tương đối lớn nhưng hiệu suất chiết kém. Còn khi chiết với thể tích 6,00ml hoặc 7,00ml dung môi hữu cơ thì hiệu suất chiết lớn, nhưng khi đó sự tăng thể tích pha hữu cơ nên mật độ quang của phức trong dịch chiết là bé. Khi dùng 4,00 - 5,00ml dung môi n- butylic thì hiệu suất là tương đối lớn, giá trị mật độ quang của phức trong dịch chiết cao. Vì vậy trong những nghiên cứu tiếp theo chúng tôi sử dụng thể tích dung môi hữu cơ để chiết phức là 4,00ml.

3.1.3.5. Sự phụ thuộc phần trăm chiết vào số lần chiết và hệ số phân bố

Chuẩn bị các dung dịch trong bình định mức 10,00ml:

+ Dung dịch so sánh (PAN-2) C_{PAN-2} = 6,00.10^{-5}M, pH = 5,40; C_{KCl}= 0,1M.

+ Dung dịch phức đa ligan có: $C_{Fe^{3+}}$ = 3,00.10^{-5}M; C_{PAN-2} = 6,00.10^{-5}M; C_{SCN^-} = 9,00.10^{-2}M; pH = 5,40; C_{KCl} = 0,1M; λ_{max} = 764nm.

Sau đó chúng tôi tiến hành các thí nghiệm sau:

● *Thí nghiệm 1:* Dùng 4,00ml rượu n- butylic để chiết một lần dung dịch phức đa ligan, rồi đo mật độ quang.

● *Thí nghiệm 2:* Chia 4,00ml rượu n- butylic thành hai phần bằng nhau để chiết hai lần dung dịch phức đa ligan, tập hợp dịch chiết lại rồi đo mật độ quang. Kết quả được trình bày trong bảng 3.9.

Bảng 3.9: Sự phụ thuộc phần trăm chiết vào số lần chiết

(l=1,001cm, μ = 0,1, pH=5,40,λ_{max} = 764nm)

STT	Số lần chiết	ΔA_i (phức trong dung môi)	ΔA_1 (phức trong nước trước khi chiết	ΔA_2 (phức trong nước sau khi chiết)	R(%)
1	1	0,712	0,311	0,011	96,46
2	2	0,736	0,314	0,009	97,13

Giả sử chiết hai lần là hoàn toàn thì phần trăm chiết còn được tính theo công thức: $R\% = \frac{\Delta A_1}{\Delta A_2}.100$

Trong đó: ΔA_1*: Là mật độ quang phức trong dung môi khi chiết một lần.*

ΔA_2*: Là mật độ quang phức trong dung môi chiết hai lần.*

Kết quả thu được:

$$R\% = \frac{0,712}{0,736}.100 = 96,74\%$$

Như vậy, cả hai cách tính đều cho một kết quả khá phù hợp, trong thực tế chiết nhiều lần bao giờ cũng cho hiệu suất chiết cao hơn so với chiết một lần. Tuy nhiên, với kết quả như trên ta thấy quá trình chiết một lần đã cho hiệu suất chiết khá cao (R% = 96,46%). Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chỉ tiến hành chiết một lần.

3.1.3.6. Xử lý thống kê xác định phần trăm chiết

Chuẩn bị các dung dịch và tiến hành chiết một lần bằng 4,00ml rượu n-butylic, lặp lại thí nghiệm nhiều lần, kết quả được trình bày trong bảng 3.10.

Bảng 3.10: Sự lặp lại của % chiết phức (PAN-2) - Fe^{3+}- SCN^-

(l=1,001cm, μ = 0,1, pH= 5,40, λ_{max} = 764nm)

STT	V(ml) dung môi	ΔA_i (phức trong dung môi)	ΔA_1 (phức trong nước trước khi chiết)	ΔA_2 (phức trong nước sau khi chiết)	R(%)
1	4,00	0,711	0,321	0,011	96,57
2	4,00	0,710	0,323	0,013	95,98
3	4,00	0,712	0,320	0,009	97,19
4	4,00	0,714	0,319	0,010	96,87
5	4,00	0,711	0,322	0,011	96,58
6	4,00	0,713	0,321	0,013	95,95

Xử lí thống kê bằng chương trình Decriptive Statistic của phần mềm Ms - Excel (p = 0,95; k = 5) ta được kết quả: R% = 96,52 ± 0,51.

Hệ số phân bố D được xác định bằng công thức:

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n} \text{ mà ta có } R = \frac{D}{D + \frac{V_n}{V_{hc}}} \Rightarrow D = \frac{R.V_n}{(1-R).V_{hc}}$$

với R = 0,9652, V_n = 10ml, V_{hc} = 4ml. Vậy D = 69,34

3.2. XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN PHỨC

3.2.1. Phương pháp tỷ số mol xác định tỷ lệ Fe^{3+}: (PAN-2)

Chúng tôi chuẩn bị bốn dãy dung dịch:

Dãy 1: Dung dịch phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- ở pH=5,40:

$C_{Fe^{3+}}$ = 3,00.10^{-5} M, C_{SCN^-} = 9,00.10^{-2} M, C_{KCl} = 0,1 M, λ_{max}=764nm, nồng độ của (PAN-2) biến đổi.

Dãy 2: Dung dịch phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- ở pH=5,40:

$C_{Fe^{3+}}$ = 2,00.10^{-5} M, C_{SCN^-} = 6,00.10^{-2} M, C_{KCl} = 0,1 M, λ_{max} =764nm, nồng độ của (PAN-2) biến đổi.

Dãy 3: Dung dịch phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- ở pH=5,40:

C_{PAN-2}= 3,00.10^{-5} M, C_{SCN-} = 9,00.10^{-2} M, C_{KCl} = 0,1 M, λ_{max}=764nm, nồng độ của Fe^{3+} biến đổi.

Dãy 4: Dung dịch phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- ở pH=5,40:

C_{PAN-2}= 2,0.10^{-5} M, C_{SCN-} = 6,0.10^{-2} M, C_{KCl} = 0,1 M, λ_{max} =764nm, nồng độ của Fe^{3+} biến đổi.

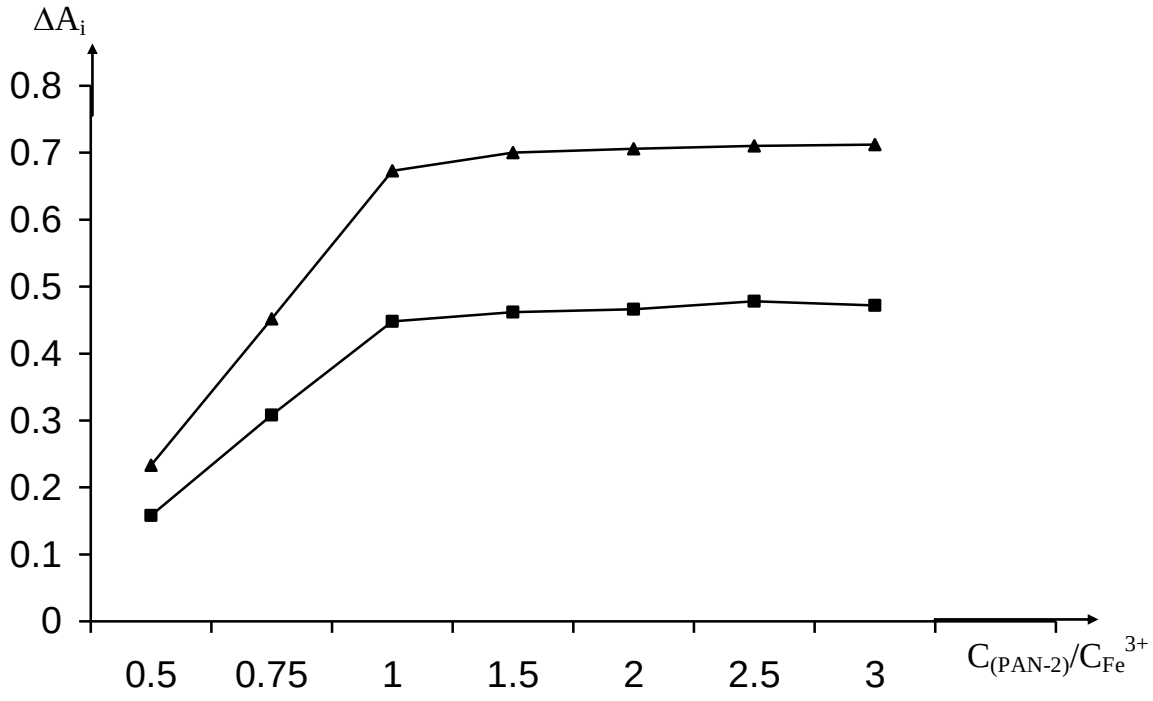
Sau đó tiến hành chiết và đo mật độ quang của dịch chiết phức, kết quả được trình bày trong các bảng 3.11, 3.12 và hình 3.6, 3.7:

Bảng 3.11: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức (PAN-2)-Fe^{3+}-SCN^- vào $\frac{C_{PAN-2}}{C_{Fe^{3+}}}$ (λ_{max}=764nm, l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40)

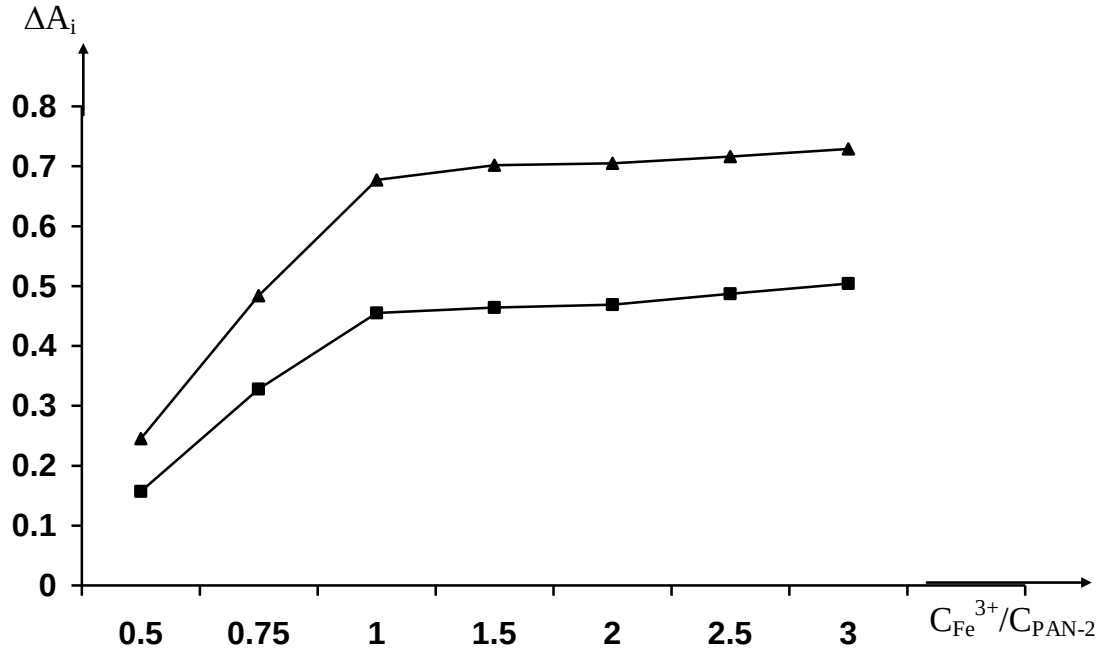
STT	Dãy 1: $C_{Fe^{3+}}$ = 3,00.10^{-5} M = const			Dãy 2: $C_{Fe^{3+}}$ = 2,00.10^{-5} M = const		
	C_{PAN-2}.10^{-5}M	$C_{(PAN-2)}/C_{Fe^{3+}}$	ΔA_i	C_{PAN-2}.10^{-5}M	$C_{(PAN-2)}/C_{Fe^{3+}}$	ΔA_i
1	1,5	0,500	0,233	1,0	0,500	0,158
2	2,25	0,750	0,452	1,5	0,750	0,308
3	**3,0**	**1,000**	**0,673**	**2,0**	**1,000**	**0,448**
4	4,5	1,500	0,700	3,0	1,500	0,462
5	6,0	2,000	0,706	4,0	2,000	0,466
6	7,5	2,500	0,710	5,0	2,500	0,478
7	9.0	3,000	0,712	6,0	3,000	0,472

Bảng 3.12: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức (PAN-2)-Fe^{3+}-SCN^- vào $\frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{PAN-2}}$ (λ_{max} =764nm, l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40)

STT	Dãy 1: C_{PAN-2} = 3,00.10^{-5}M = const			Dãy 2: C_{PAN-2} = 2,00.10^{-5}M = const		
	$C_{Fe^{3+}}$ 10^{-5}M	$C_{Fe^{3+}}$/ C_{PAN-2}	ΔA_i	$C_{Fe^{3+}}$ 10^{-5}M	$C_{Fe^{3+}}$/ C_{PAN-2}	ΔA_i
1	1,5	0,500	0,235	1,0	0,500	0,147
2	2,25	0,750	0,482	1,5	0,750	0,318
3	**3,0**	**1,000**	**0,677**	**2,0**	**1,000**	**0,455**
4	4,5	1,500	0,702	3,0	1,500	0,464
5	6,0	2,000	0,705	4,0	2,000	0,469
6	7,5	2,500	0,716	5,0	2,500	0,487
7	9.0	3,000	0,729	6,0	3,000	0,504



Hình 3.6: Đồ thị xác định tỉ lệ (PAN-2): Fe^{3+} theo phương pháp tỉ số mol



Hình 3.7: Đồ thị xác định tỉ lệ Fe^{3+}: (PAN-2) theo phương pháp tỉ số mol

Kết quả cho thấy tỉ lệ $Fe^{3+:}$ (PAN-2) của phức trong dung môi rượu n - butylic, xác định bằng phương pháp tỉ số mol là 1: 1.

3.2.2. Phương pháp hệ đồng phân tử mol xác định tỉ lệ $Fe^{3+:}$ (PAN-2)

Chúng tôi chuẩn bị hai dãy dung dịch trong bình định mức 10ml có tổng nồng độ các cấu tử $C_{PAN-2} + C_{Fe^{3+}}$ hằng định và $C_{SCN^-} = 3000.C_{Fe^{3+}}$

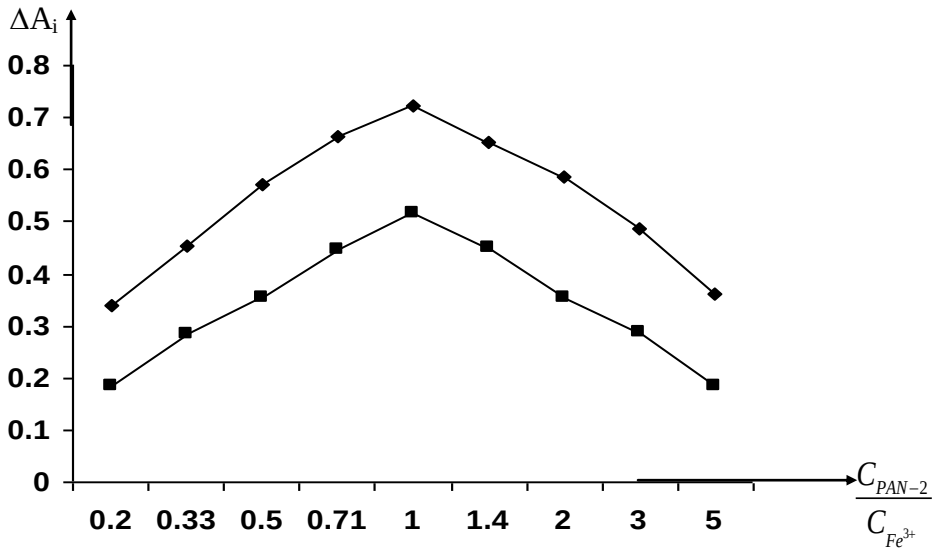
Dãy 1: $C_{PAN-2} + C_{Fe^{3+}} = 9{,}00.10^{-5}$ M.

Dãy 2: $C_{PAN-2} + C_{Fe^{3+}} = 6{,}00.10^{-5}$M.

Tiến hành các bước thí nghiệm tiếp theo ở các điều kiện tối ưu, kết quả được biểu diễn ở bảng 3.13 và hình 3.8:

Bảng 3.13: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- vào $\frac{C_{PAN-2}}{C_{Fe^{3+}}}$ (λ_{max} =764nm, l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40)

STT	Dãy1: C_{PAN-2} + $C_{Fe^{3+}}$ =9,00.10^{-5} M=const				Dãy2: C_{PAN-2} + $C_{Fe^{3+}}$ =6,00.10^{-5}M=const			
	$C_{Fe^{3+}}.10^5$M	$C_{(PAN-2)}.10^5$M	$\frac{C_{PAN-2}}{C_{Fe^{3+}}}$	ΔA_i	$C_{Fe^{3+}}.10^5$M	$C_{(PAN-2)}.10^5$M	$\frac{C_{PAN-2}}{C_{Fe^{3+}}}$	ΔA_i
1	1,5	7,5	5,00	0,351	1,0	5,0	5,00	0,182
2	2,25	6,75	3,00	0,475	1,5	4,5	3,00	0,274
3	3,0	6,0	2,00	0,577	2,0	4,0	2,00	0,355
4	3,75	4,25	1,40	0,643	2,5	3,5	1,40	0,435
5	**4,5**	**4,5**	**1,00**	**0,712**	**3,0**	**3,0**	**1,00**	**0,504**
6	4,25	3,75	0,71	0,667	3,5	2,5	0,71	0,441
7	6,0	3,0	0,50	0,572	4,0	2,0	0,50	0,345
8	6,75	2,25	0,33	0,444	4,5	1,5	0,33	0,274
9	7,5	1,5	0,20	0,340	5,0	1,0	0,20	0,175



Hình 3.8: Đồ thị xác định tỉ lệ Fe^{3+}:(PAN-2) theo phương pháp hệ đồng phân tử mol

Từ đồ thị cho thấy tỉ lệ Fe^{3+}: (PAN-2)= 1:1 kết quả này hoàn toàn phù hợp với phương pháp tỉ số mol.

3.2.3. Phương pháp Staric- Bacbanel

Phương pháp tỉ số mol và phương pháp hệ đồng phân tử mol đã cho kết quả $Fe^{3+:}$ (PAN-2)= 1: 1 chúng tôi dùng phương pháp Staric - Bacbanel để xác định giá trị tuyệt đối của hệ số tỉ lượng đó đối với Fe^{3+} và (PAN-2).

Chúng tôi khảo sát hai dãy dung dịch:

Dãy 1: $C_{Fe^{3+}}$ = 3,00.10^{-5} M = const; C_{PAN-2} thay đổi.

Dãy 2: C_{PAN-2} = 6,00.10^{-5} M = const; $C_{Fe^{3+}}$ thay đổi.

Trong cả hai dãy trên C_{SCN^-} =3000 $C_{Fe^{3+}}$. Tiến hành chiết trong các điều kiện tối ưu, đo mật độ quang của dịch chiết, kết quả được trình bày trong bảng 3.14; 3.15; 3.16 và hình 3.9; 3.10:

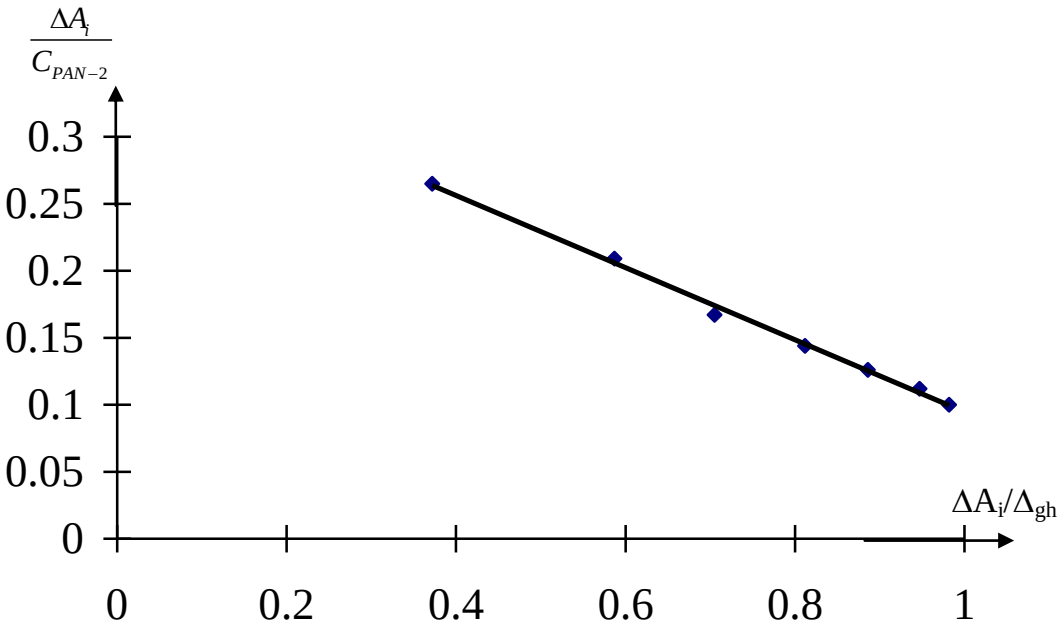
Bảng 3.14: Sự phụ thuộc mật độ quang vào C_{PAN-2} và $C_{Fe^{3+}}$ (λ_{max} =764nm, l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40)

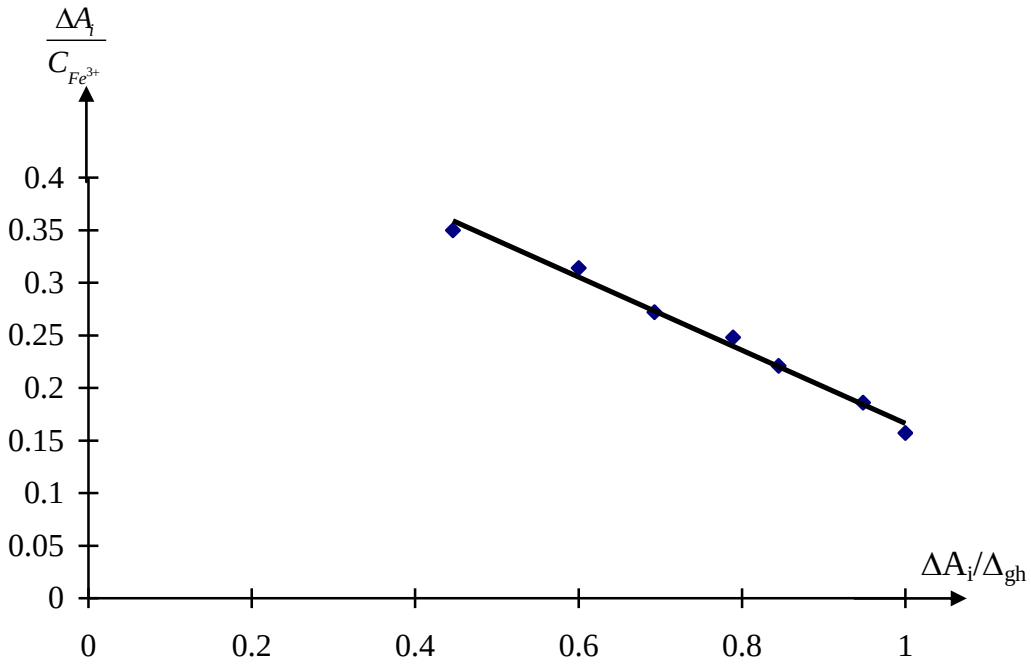
STT	Dãy 1: $C_{Fe^{3+}}$ =3,00.10^{-5} M = const			Dãy 2: C_{PAN-2} = 6,00.10^{-5} M = const		
	C_{PAN-2}.10^{-5} M	ΔA_i	ΔA_{gh}	$C_{Fe^{3+}}$ .10^{-5} M	ΔA_i	ΔA_{gh}
1	1,0	0,265		1,0	0,350	
2	2,0	0,418		1,5	0,471	
3	3,0	0,502		2,0	0,544	
4	4,0	0,587		2,5	0,612	
5	5,0	0,631		3,0	0,663	
6	6,0	0,674	0,712	4,0	0,744	0,785
7	7,0	0,699		5,0	0,785	
8	8,0	0,712				

Bảng 3.15, 3.16: Kết quả xác định thành phần phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- (λ_{max} =764nm, l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40)

STT	Dãy 1: $C_{Fe^{3+}}$ = 3,00.10^{-5} = const			
	C_{PAN-2}.10^{-5}M	ΔA_i	$\frac{\Delta A_i}{C_{PAN-2}}.10^{-5}$	$\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}}$
1	1,0	0,265	0,265	0,372
2	2,0	0,418	0,209	0,578
3	3,0	0,502	0,167	0,705
4	4,0	0,587	0,144	0,812
5	5,0	0,631	0,126	0,886
6	6,0	0,674	0,112	0,947
7	7,0	0,699	0,100	0,963

STT	Dãy 2: C_{PAN-2} = 6,00.10^{-5} = const			
	$C_{Fe^{3+}}$.10^{-5}M	ΔA_i	$\frac{\Delta A_i}{C_{Fe^{3+}}}.10^{-5}$	$\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}}$
1	1,0	0,350	0,350	0,446
2	1,5	0,471	0,314	0,600
3	2,0	0,544	0,272	0,693
4	2,5	0,619	0,248	0.789
5	3,0	0,663	0,221	0,845
6	4,0	0,744	0,186	0,948
7	5,0	0,785	0,157	1,000





Hình 3.9, 3.10: Đồ thị biểu diễn các đường cong hiệu suất tương đối để xác định m và n của phức $Fe_m(PAN\text{-}2)_n(SCN)_p$

Từ đồ thị ta thấy:

- Hàm số $\frac{\Delta A_i}{C_{PAN-2}} = f(\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}})$ có dạng một đường thẳng và vậy n =1.

- Hàm số $\frac{\Delta A_i}{C_{Fe^{3+}}} = f(\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}})$ có dạng một đường thẳng vì vậy m=1.

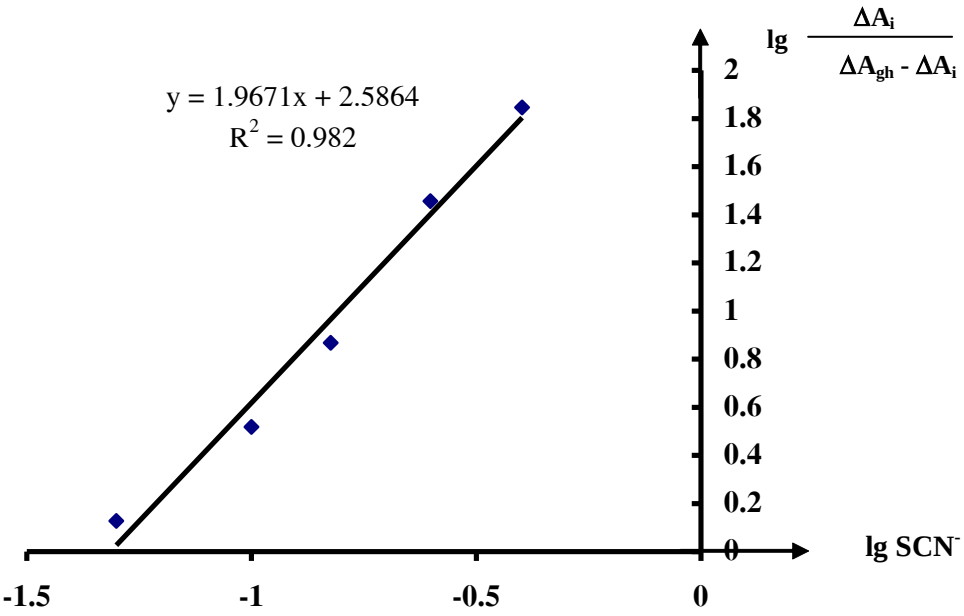
Như vậy bằng các phương pháp độc lập xác định thành phần phức khác nhau đều cho tỉ lệ (PAN-2): Fe^{3+} = 1: 1 và phức tạo thành là đơn nhân.

3.2.4. Phương pháp chuyển dịch cân bằng xác định tỉ số Fe^{3+}: SCN^-

Để xác định tỉ lệ Fe^{3+}: SCN^- chúng tôi dùng đoạn tuyến tính trong đồ thị sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào nồng độ của SCN^- (bảng 3.7 và hình 3.5). Áp dụng phương pháp chuyển dịch cân bằng để xác định tỉ lệ Fe^{3+}: SCN^-, kết quả được trình bày trong bảng 3.17 và hình 3.11.Từ kết quả đã chúng tôi xử lí thống kê đồ thị $\lg\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}-\Delta A_i} = f(\lg C_{SCN^-})$ bằng chương trình Regression trong phần mềm Ms- Excel ta thu được kết quả như sau:

Bảng 3.17: Sự phụ thuộc $\lg\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}-\Delta A_i}$ vào $\lg C_{SCN^-}$

STT	C_{SCN^-}	$\lg C_{SCN^-}$	ΔA_i	$\lg\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}-\Delta A_i}$
1	0,05	-1,301	0,408	0,128
2	0,10	-1,000	0,554	0,518
3	0,15	-0,824	0,627	0,868
4	0,25	-0,602	0,688	1,457
5	0,40	-0,398	0,702	1,846



Hình 3.11: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\lg\frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}-\Delta A_i}$ vào $\lg SCN^-$

Từ đó ta thấy tgα =1,9671 ≈ 2, như vậy số phân tử SCN^- tham gia vào phức bằng 2.

Như vậy bằng các phương pháp tỉ số mol, hệ đồng phân tử mol, Staric-Bacbanel, chuyển dịch cân bằng chúng tôi đã xác định được tỉ lệ (PAN-2): Fe: SCN^- = 1: 1: 2 và phức tạo thành là phức đơn nhân.

3.3. NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ TẠO PHỨC (PAN-2)-Fe^{3+}- SCN^-

3.3.1. Giản đồ phân bố các dạng tồn tại của Fe^{3+} và các đa ligan theo pH

Trong dung dịch Fe^{3+} bị thủy phân ba nấc theo các phương trình:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H^+ \quad K_{tp1} = 10^{-1,98}$$

$$Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H^+ \quad K_{tp2} = 10^{-2,31}$$

$$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + H^+ \quad K_{tp3} = 10^{-2,49}$$

Ta có:

$$[Fe(OH)^{2+}] = h^{-1}.K_{tp1}.[Fe^{3+}]$$

$[Fe(OH)_2^+] = h^{-2}.K_{tp1}.K_{tp2}.[Fe^{3+}]$

$[Fe(OH)_3] = h^{-3}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3}.[Fe^{3+}]$

Áp dụng định luật bảo toàn nồng độ ban đầu ta có:

$$C_{Fe^{3+}} = [Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe(OH)_3]$$
$$= [Fe^{3+}].(1 + h^{-1}.K_{tp1} + h^{-2}.K_{tp1}.K_{tp2} + h^{-3}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3})$$

Từ đó ta rút ra được biểu thức tính nồng độ cân bằng của các cấu tử có trong dung dịch:

$$[Fe^{3+}] = \frac{C_{Fe^{3+}}}{(1 + h^{-1}.K_{tp1} + h^{-2}.K_{tp1}.K_{tp2} + h^{-3}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3})}$$

$$[Fe(OH)^{2+}] = \frac{C_{Fe^{3+}}.K_{tp1}.h^{-1}}{(1 + h^{-1}.K_{tp1} + h^{-2}.K_{tp1}.K_{tp2} + h^{-3}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3})}$$

$$[Fe(OH)_2^+] = \frac{C_{Fe^{3+}}.K_{tp1}.K_{tp2}.h^{-2}}{(1 + h^{-1}.K_{tp1} + h^{-2}.K_{tp1}.K_{tp2} + h^{-3}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3})}$$

$$[Fe(OH)_3] = \frac{C_{Fe^{3+}}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3}.h^{-3}}{(1 + h^{-1}.K_{tp1} + h^{-2}.K_{tp1}.K_{tp2} + h^{-3}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3})}$$

Tỷ lệ phân trăm các dạng tồn tại:

$$\%[Fe^{3+}] = \frac{[Fe^{3+}]}{C_{Fe^{3+}}}.100$$

$$= \frac{1}{(1 + h^{-1}.K_{tp1} + h^{-2}.K_{tp1}.K_{tp2} + h^{-3}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3})}.100$$

$$\%[Fe(OH)^{2+}] = \frac{[Fe(OH)^{2+}]}{C_{Fe^{3+}}}.100$$

$$= \frac{K_{tp1}.h^{-1}}{(1 + h^{-1}.K_{tp1} + h^{-2}.K_{tp1}.K_{tp2} + h^{-3}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3})}.100$$

$$\%[Fe(OH)_2^+] = \frac{[Fe(OH)_2^+]}{C_{Fe^{3+}}}.100$$

$$= \frac{K_{tp1}.K_{tp2}.h^{-2}}{(1+\ h^{-1}.K_{tp1} + h^{-2}.K_{tp1}.K_{tp2} + h^{-3}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3})}.100$$

$$\%[Fe(OH)_3] = \frac{[\ Fe(OH)_3\ ]}{C_{Fe^{3+}}}.100$$

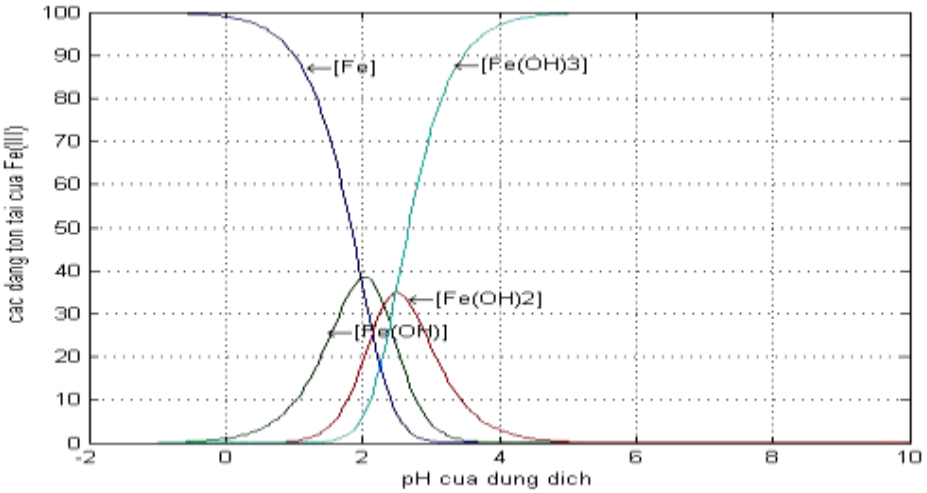
$$= \frac{K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3}.h^{-3}}{(1+\ h^{-1}.K_{tp1} + h^{-2}.K_{tp1}.K_{tp2} + h^{-3}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3})}.100$$

Kết quả tính phần trăm các dạng tồn tại của sắt theo pH được trình bày trong bảng 3.18 và hình 3.12.

Bảng 3.18: Phần trăm các dạng tồn tại của Fe^{3+} theo pH

pH	% $[Fe^{3+}]$	%$[Fe(OH)^{2+}]$	%$[Fe(OH)_2^{+}]$	%$[Fe(OH)_3]$
1	90,08949	9,433527	0,462034	0,014951
2	36,68455	38,43143	18,81409	6,087931
3	0,437233	4,578392	22,42399	72,56038
4	$5,84.10^{-4}$	0,061168	2,995898	96,94235
5	$6,01.10^{-7}$	$6,29.10^{-4}$	0,308085	99,69129
6	$6,02.10^{-10}$	$6,31.10^{-6}$	0,030894	99,96913
7	$6,03.10^{-13}$	$6,31.10^{-8}$	$3,09.10^{-3}$	99,99691
8	$6,03.10^{-16}$	$6,31.10^{-10}$	$3,09.10^{-4}$	99,99969
9	$6,03.10^{-19}$	$6,31.10^{-12}$	$3,09.10^{-5}$	99,99997
10	$6,03.10^{-22}$	$6,31.10^{-14}$	$3,09.10^{-6}$	100
11	$6,03.10^{-25}$	$6,31.10^{-16}$	$3,09.10^{-7}$	100
12	$6,03.10^{-28}$	$6,31.10^{-18}$	$3,09.10^{-8}$	100
13	$6,03.10^{-31}$	$6,31.10^{-20}$	$3,09.10^{-9}$	100
14	$6,03.10^{-34}$	$6,31.10^{-22}$	$3,09.10^{-10}$	100

Từ bảng chúng tôi tiến hành xử lý số liệu phần trăm các dạng tồn tại của sắt theo pH bằng chương trình vẽ đồ thị trong phần mềm đồ họa Matlab5.3. Kết quả được trình bày ở hình 3.12.



Hình 3.12: Giản đồ phân bố các dạng tồn tại của Fe^{3+} theo pH

1. Dạng tồn tại của $[Fe^{3+}]$ 2. Dạng tồn tại của $[Fe(OH)^{2+}]$

3. Dạng tồn tại của $[Fe(OH)^{+}_{2}]$ 4. Dạng tồn tại của $[Fe(OH)_3]$

3.3.2. Giản đồ phân bố các dạng tồn tại của (PAN-2) theo pH

Thuốc thử (PAN-2) tan trong dung môi hữu cơ, đặc biệt là axeton (PAN-2) tan hoàn toàn. Khi tan trong dung môi hữu cơ nó tồn tại các cân bằng sau:

$$H_2R^+ \rightleftharpoons HR + H^+ \qquad K_1 = 10^{-1,9}$$

$$HR \rightleftharpoons R^- + H^+ \qquad K_2 = 10^{-12,1}$$

Ta có: $[H_2R^+] = K_1^{-1}.\ h.\ [HR];$

$[HR] = K_2^{-1}.\ [R^-].\ h;$

$[R^-] = K_2.\ h^{-1}.\ [HR];$

Theo định luật bảo toàn nồng độ đầu ta có:

$$C_{PAN} = [H_2R^+] + [HR] + [R^-] = [HR].(1 + K_1^{-1}.\ h + K_2.\ h^{-1})$$

Từ đó ta rút ra được biểu thức tính nồng độ cân bằng của các cấu tử có trong dung dịch:

$$[HR] = \frac{C_{PAN}}{\left(1 + K_1^{-1}.h + K_2.h^{-1}\right)};$$

$$\left[H_2R^+\right] = K_1^{-1}.h.\frac{C_{PAN}}{\left(1 + K_1^{-1}.h + K_2.h^{-1}\right)} \quad \left[R^-\right] = K_2.h^{-1}\frac{C_{PAN}}{\left(1 + K_1^{-1}.h + K_2.h^{-1}\right)}$$

Tỷ lệ phần trăm các dạng tồn tại:

$$\%\left[H_2R^+\right] = \frac{\left[H_2R^+\right].100}{C_{PAN}} = K_1^{-1}.h.\frac{100}{\left(1 + K_1^{-1}.h + K_2.h^{-1}\right)};$$

$$\%[HR] = \frac{[HR].100}{C_{PAN}} = \frac{100}{\left(1 + K_1^{-1}.h + K_2.h^{-1}\right)};$$

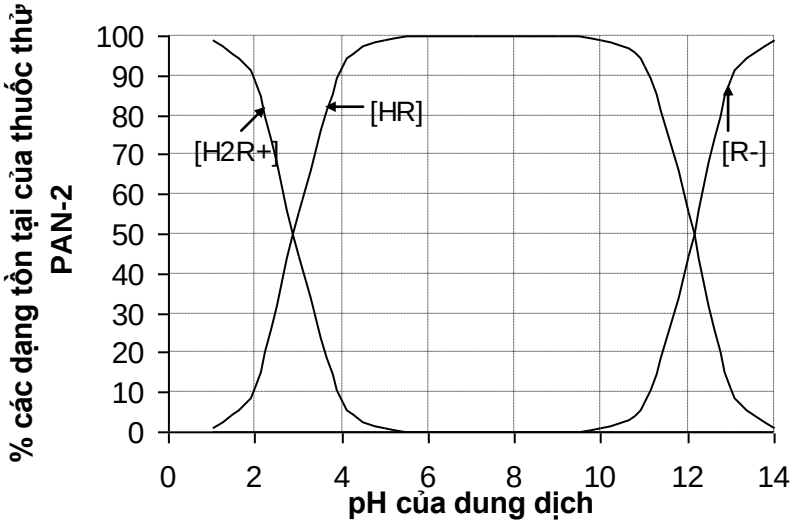
$$\%\left[R^-\right] = \frac{\left[R^-\right].100}{C_{PAN}} = K_2.h^{-1}.\frac{100}{\left(1 + K_1^{-1}.h + K_2.h^{-1}\right)}$$

Kết quả tính phần trăm các dạng tồn tại của thuốc thử (PAN-2) theo pH được trình bày ở bảng 3.19 và hình 3.13.

Bảng 3.19:. Phần trăm các dạng tồn tại của thuốc thử (PAN-2) theo pH

pH	%[H_2R^+]	%[HR]	%[R^-]
1	88,8148	11,1816	$7{,}0557.10^{-11}$
2	44,2688	55,7312	$3{,}5164.10^{-9}$
3	7,3588	92,6412	$5{,}8453.10^{-8}$
4	0,7881	99,2119	$6{,}2598{,}10^{-7}$
5	0,07937	99,9206	$6{,}3046{,}10^{-6}$
6	$7{,}9426.10^{-3}$	99,99199	$6{,}3091.^{10\text{-}5}$
7	$7{,}9432.10^{-4}$	99,9986	$6{,}3095.10^{-4}$
8	$7{,}9428.10^{-5}$	99,9936	$6{,}3092.10^{-3}$
9	$7{,}9383.10^{-6}$	99,9369	$6{,}3056.10^{-2}$
10	$7{,}8935.10^{-7}$	99,37299	0,6270
11	$7{,}4718.10^{-8}$	94,0649	5,9351
12	$4{,}8703.10^{-8}$	61,3137	38,686
13	$1{,}0867.10^{-10}$	13,6807	86,3103
14	$1{,}239.10^{12}$	1,5602	98,4398

Tiến hành xử lý số liệu phần trăm các dạng tồn tại của thuốc thử (PAN-2) bằng phần mềm đồ họa Matlab 5.3 chúng ta có:



Hình 3.13: Giản đồ phân bố các dạng tồn tại của thuốc thử (PAN-2) theo pH

(1): H_2R^+; (2): HR; (3): R^-

3.3.3. Giản đồ phân bố các dạng tồn tại của HSCN theo pH

Cân bằng của axit HSCN trong nước:

$$HSCN \rightleftharpoons H^+ + SCN^- \quad K_a = 10^{-0,9}$$

Từ cân bằng trên ta có:

$$[HSCN] = [SCN^-].h.K_a^{-1}$$

Áp dụng định luật bảo toàn nồng độ ban đầu:

$$C_{HSCN} = [SCN^-] + [HSCN] = [SCN^-].(1+h.K_a^{-1})$$

Nồng độ cân bằng của các cấu tử là:

$$[SCN^-] = \frac{C_{HSCN}}{(1 + h.K^{-1}{}_a)}$$

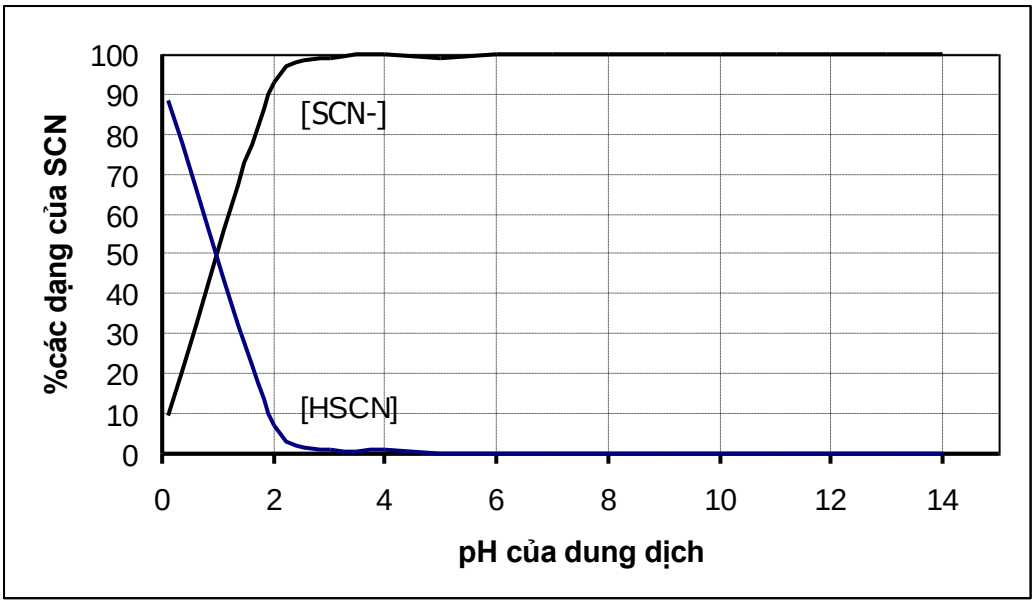
$$[HSCN] = h.K_a^{-1} \frac{C_{HSCN}}{(1 + h.K^{-1}{}_a)}$$

Tỷ lệ phần trăm các dạng tồn tại:

$$\%[SCN^-] = \frac{[SCN^-].100}{C_{HSCN}} = \frac{K_a.100}{K_a + h}$$

$$\%[HSCN] = \frac{[HX].100}{C_{HX}} = h.K_a^{-1}\frac{K_a.100}{K_a + h}$$

Tiến hành xử lý số liệu phần trăm các dạng tồn tại của HSCN bằng phần mềm đồ họa Matlab5.3 kết quả được trình bày trên hình 3.14:



Hình 3.14: Giản đồ phân bố các dạng tồn tại của HSCN theo pH

(1): HSCN; (2): SCN^-

3.3.4. Cơ chế tạo phức đa ligan (PAN-2)-Fe^{3+}- SCN^-

Để xác định dạng Fe^{3+} và các ligan đi vào phức, chúng tôi chọn đoạn tuyến tính trong đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc mật độ quang của phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^-vào pH (hình 3.4) và xác định các giá trị C_K; (C_R - C_K); ($C_{R'}$ - $2C_K$); -lgB dựa vào các công thức:

$$_k = C_{phức} = \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{gh}}.C_M$$

A_{gh} = 0,712

$C_M = C_{Fe^{3+}} = 3{,}00.10^{-5}$ M

$C_R = C_{PAN\text{-}2} = 6{,}00.10^{-5}$ M

$C_{R'} = C_{SCN^-} = 3{,}00.10^{-2}$ M

$$B = \frac{[M(OH)_i].(C_R - qC_K)^q.(C_{R'} - pC_K)^p}{C_K.(1+\frac{h}{K_o}+\frac{K_1}{h}+...+\frac{K_1.K_2...K_n}{h^n})^q.(1+\frac{h}{K_0'}+\frac{K_1'}{h}+\frac{K_1'.K_2'...K_n'}{h^n})^p}$$

Với q =1; p =3

$K_1 = 10^{-1,9}$; $K_2 = 10^{-12,2}$

$K_a = 10^{-0,9}$

Từ đó biểu thức B được tính

$$B = \frac{[M(OH)_i].(C_R - C_K).(C_{R'} - 3C_K)^3}{C_K.(1+\frac{h}{K_1}+\frac{K_2}{h}).(1+\frac{h}{K_a})^3}$$

$$B = \frac{[M(OH)_i].(C_R - C_K).(C_{R'})^3}{C_K.(1+\frac{h}{K_1}+\frac{K_2}{h}).(1+\frac{h}{K_a})^3}$$

Kết quả được trình bày trong bảng 3.20, 3.21 và hình 3.15

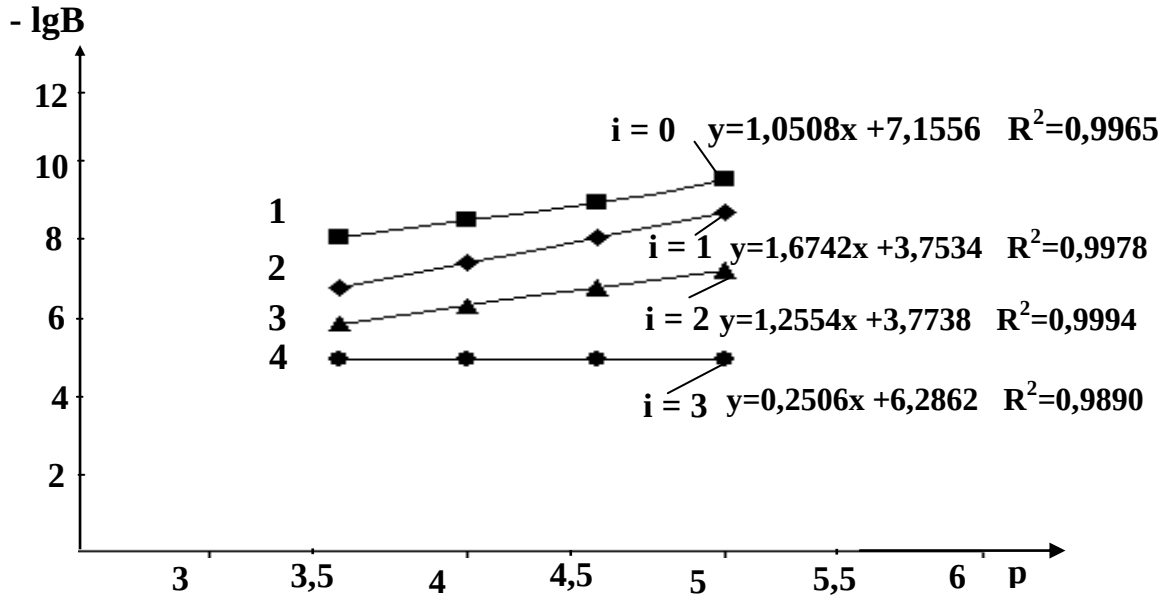
Bảng 3.20: Kết quả tính nồng độ các dạng tồn tại của ion Fe^{3+}

pH	$(C_R\text{-}C_K).10^5$	$[Fe^{3+}].10^{12}$	$Fe(OH)^{2+}.10^{10}$	$Fe(OH)_2^{+}.10^8$	$Fe(OH)_3.10^5$
3,5	4,533	5023	1663	262,1	2,636
4,0	3,936	1753	183,6	89,90	2,909
4,5	3,501	566,1	18,75	29,03	2,971
5,0	3,155	180	1,887	9,242	2,991

Bảng 3.21: Kết quả tính -lgB

pH	$-lgB_{Fe^{3+}}$	$-lgB_{Fe(OH)^{2+}}$	$-lgB_{Fe(OH)_2^+}$	$-lgB_{Fe(OH)_3}$
3,5	10,868	9,647	8,150	7,148
4,0	11,325	10,380	8,815	7,305
4,5	11,848	11,326	9,437	7,427
5,0	12,445	12,122	10,035	7,525

Từ các kết quả trong bảng chúng tôi xử lý kết quả - lgB = f(pH) bằng chương trình Regression trong phần mềm Ms-Excel và đồ thị được biểu diễn trên hình 3.15:



Hình 3.15: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc -lgB=f(pH) của phức (PAN-2)-Fe^{3+}-SCN^-

1: Fe^{3+} 2: $Fe(OH)^{2+}$ 3: $Fe(OH)_2^+$ 4: $Fe(OH)_3$

Từ đồ thị ta thấy có ba đường $-lgB_{Fe^{3+}}$, $-lgB_{Fe(OH)^{2+}}$,$-lgB_{Fe(OH)_2^+}$. đều có tgα > 0, chọn đường 1 có i = 0 làm dạng tồn tại chủ yếu.

Ứng với i = 0 có tgα=qn+pn'=1,0508 ≈1, với q=1, p=2, n'=0 ⇒ n=1. Từ đó chúng tôi rút ra kết luận:

- Dạng ion kim loại đi vào phức là Fe^{3+}.
- Dạng thuốc thử (PAN-2) đi vào phức là R^-.
- Dạng của thuốc thử thioxianua đi vào phức là SCN^-.

Vậy công thức giả định của phức là: $(R)Fe(SCN)_2$.

3.4. XÁC ĐỊNH CÁC THAM SỐ ĐỊNH LƯỢNG CỦA PHỨC (PAN-2)-Fe^{3+}- SCN^- THEO PHƯƠNG PHÁP KOMAR.

3.4.1. Tính hệ số hấp thụ mol ε của phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- theo phương pháp Komar

Để xác định hệ số hấp thụ mol ε của phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- theo phương pháp Komar, chúng tôi chuẩn bị bốn dung dịch phức có nồng độ:

$C_{PAN-2} = C_{Fe^{3+}}$; $C_{SCN^-} = 3000.\ C_{Fe^{3+}}$. Sau đó đo mật độ quang của dịch chiết phức và tính hệ số hấp thụ mol ε của phức (PAN-2)- Fe^{3+}- SCN^- theo phương pháp Komar bởi công thức:

$$\varepsilon = \frac{n.(\Delta A_i - B.\Delta A_k)}{l.C_i.(n - B)} \text{ trong đó: } B = \left[\frac{(\Delta A_i - q.l.\varepsilon_{PAN}.C_i)}{\Delta A_k - q.l\varepsilon_{PAN}.C_k)} \right]^{\frac{1}{q+1}}$$

$$n = \frac{C_i}{C_k} \text{ Ở đây q=1;}$$

Làm thí nghiệm đo mật độ quang của (PAN-2) so với dung môi ta có:

$\varepsilon_{PAN-2} = 1{,}237.10^3$

Chúng tôi đã tính hệ số hấp thụ mol, kết quả được trình bày trong bảng

Bảng 3.22: Kết quả xác định $\varepsilon_{(PAN\text{-}2)\text{-}Fe^{3+}\text{-}SCN^-}$ bằng phương pháp Komar

(l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40, λ_{max} =764nm)

Cặp 1	C_i =1,5.10^{-5}M	ΔA_i =0,359	n=0,5	B= 0,717	ε_1=2,321.10^4
	C_k=3,0.10^{-5}M	ΔA_k=0,698			
Cặp 2	C_i =3,0.10^{-5}M	ΔA_i =0,698	n=0,8	B=0,886	ε_2=2,408.10^4
	C_k=3,75.10^{-5}M	ΔA_k=0,887			
Cặp 3	C_i=3,75.10^{-5}M	ΔA_i =0,887	n=0,83	B =0,907	ε_3=2,235.10^4
	C_k=4,5.10^{-5}M	ΔA_k=1,076			
Cặp 4	C_i =4,5.10^{-5}M	ΔA_i =1,076	n=0,9	B =0,950	ε_4 =2,256.10^4
	C_k=5,0.10^{-5}M	ΔA_k=1,192			

Xử lí thống kê bằng chương trình Descriptive Statistic của phần mềm Ms- Excel (p=0,95, k=3) ta được kết quả:

$$\varepsilon_{(PAN\text{-}2)\text{-}Fe^{3+}\text{-}SCN^-} = (2{,}305 \pm 0{,}124).10^4$$

3.4.2. Tính các hằng số K_{cb}, K_{kb}, β của phức (PAN-2)-Fe^{3+}-SCN^- theo phương pháp Komar

Để tính các giá trị K_{cb}; K_{kb} và β của phức khi pH = 5,40 theo giản đồ phân bố của sắt (III) thì dạng tồn tại chủ yếu là $Fe(OH)_3$, nên chúng tôi giả định phương trình phản ứng tạo phức đa ligan xảy ra trong dung dịch như sau:

$$Fe(OH)_3 + HR + 2HSCN \rightleftharpoons (R)Fe(SCN)_2 + 3H_2O \quad K_{cb}$$

$$K_{cb} = \frac{[(R)Fe(SCN)_2].}{[Fe(OH)_3].[HR].[HSCN]^2}$$

Trong đó: $[(R)Fe(SCN)_2] = C_K = \frac{\Delta A_i}{\varepsilon.l}$

(ε được tính theo phương pháp Komar)

$$[Fe(OH)_3] = \frac{C_{Fe^{3+}}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3}.h^{-3}}{(1+ h^{-1}.K_{tp1} + h^{-2}.K_{tp1}.K_{tp2} + h^{-3}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3})}$$

$$[HR] = \frac{(C_{R.} - C_K)}{(1+K^{-1}_1.h + K_2.h^{-1})}$$

$[HSCN] = [SCN^-] = C_{SCN} - 3C_K$

Trong dung dịch có cân bằng chính sau:

$$Fe^{3+} + R^- + 2SCN^- \rightleftharpoons (R)Fe(SCN)_2 \quad : \beta$$

$$\beta = \frac{[(R)Fe(SCN)_2]}{[Fe^{3+}].[R^-].[SCN^-]^2} \qquad K_{kb} = 1/\beta;\ -\lg K_{kb} = \lg\beta$$

Trong đó: $[(R)Fe(SCN)_2] = C_K$

$$[Fe^{3+}] = \frac{(C_{Fe^{3+}} - C_K)}{(1+ h^{-1}.K_{tp1} + h^{-2}.K_{tp1}.K_{tp2} + h^{-3}.K_{tp1}.K_{tp2}.K_{tp3})}$$

$$[R^-] = K_2.h^{-1}.\frac{(C_{R.} - C_K)}{(1+K_1^{-1}.h + K_2.h^{-1})}$$

Kết quả được trình bày trong bảng 3.23 và 3.24:

Bảng 3.23: Kết quả tính $\lg K_{cb}$

STT	$CFe^{3+}.10^5$	ΔA_i	$C_K.10^5$	$[Fe(OH)_3].10^5$	$[HR^+].10^7$	$[HSCN].10^2$	$\lg K_{cb}$
1	1,50	0,315	1,394	1,498	1,040	1,208	10,787
2	3,00	0,607	2,856	2,995	1,410	1,397	10,540
3	3,75	0,841	3,582	3,859	1,601	1,607	10,351
4	4,50	1.063	4,378	4,413	1,381	1,862	10,412
5	5,00	1.240	4.745	4,892	1,460	2,197	10,135

Bảng 3.24: Kết quả tính lgβ

STT	$CFe^{3+}.10^5$	$[Fe^{3+}].10^{16}$	$[R^-].10^{12}$	$[SCN^-].10^2$	$-lgK_{kb}$	lgβ
1	1,50	7,89	0,132	1,208	26,96	26,96
2	3,00	10,69	0,178	1,397	26,88	26,88
3	3,75	12,51	0,208	1,607	26,73	26,73
4	4,50	10,62	0,176	1,862	26,82	26,82
5	5,0	10,69	0,192	2,197	26,68	26,68

Xử lí thống kê bằng chương trình Descriptive Statistic của phần mềm Ms- Excel (p=0,95, k=4) ta được kết quả: $lgK_{cb} = 10,45 \pm 0,30$

$-lgK_{kb} = lg\beta = 26,81 \pm 0,14$

3.5. XÂY DỰNG PHƯƠNG TRÌNH ĐƯỜNG CHUẨN PHỤ THUỘC MẬT ĐỘ QUANG VÀO NỒNG ĐỘ CỦA PHỨC

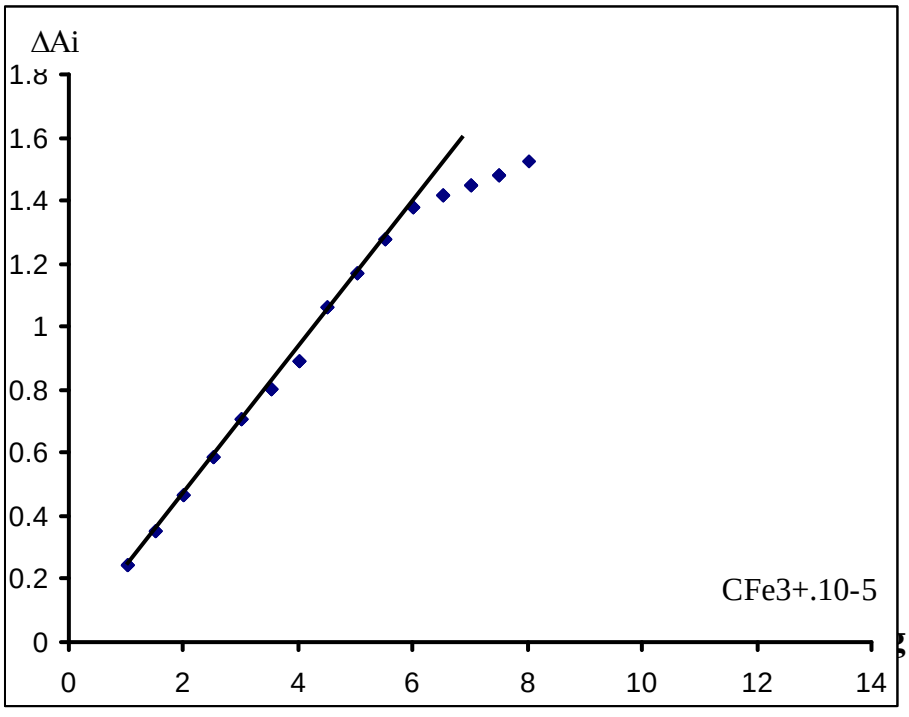
Để nghiên cứu khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer của phức, chúng tôi tiến hành khảo sát sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào nồng độ của sắt.

Chuẩn bị dung dịch: $C_{PAN-2} = 1,5.C_{Fe^{3+}}$ $C_{SCN^-} = 3000.C_{Fe^{3+}}$

Sau đó thực hiện các thí nghiệm trong các điều kiện tối ưu. Kết quả nghiên cứu được trình bày trong bảng 3.25 và hình 3.16.

Bảng 3.25: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức (PAN-2)- Fe^{3+} - SCN^- vào nồng độ của phức (l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40, λ_{max} =764nm)

STT	$C_{Fe^{3+}}$ .10^{-5}M	ΔA_i
1	1,0	0,245
2	1,5	0,354
3	2,0	0,472
4	2,5	0,588
5	3,0	0,712
6	3,5	0,805
7	4,0	0,894
8	4,5	1,062
9	5,0	1,174
10	5,5	1,283
11	6,0	1,381
12	6,5	1,418
13	7,0	1,452
14	7,5	1,485
15	8,0	1,527



Từ kết quả trên chúng tôi kết luận khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer của phức (PAN-2)- Fe^{3+} - SCN^- là $(0,5 \div 6,0).10^{-5}$M. Khi nồng độ của phức lớn hơn thì xảy ra hiện tượng lệch âm khỏi định luật Beer.

Xử lí đoạn nồng độ tuân theo định luật Beer bằng chương trình Regression trong phần mềm Ms- Excel ta thu được phương trình đường chuẩn:

$$\Delta A_i = (2,2974 \pm 0,0446).10^{4}.C_{Fe^{3+}} + (0,012 \pm 0,001)$$

3.6. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG SẮT BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT - TRẮC QUANG

3.6.1. Xác định hàm lượng sắt trong mẫu nhân tạo bằng phương pháp chiết - trắc quang

Để đánh giá độ chính xác của phương pháp và có cơ sở khoa học trước khi phân tích hàm lượng sắt trong viên nang Ferrovit- dược phẩm Thái Lan, chúng tôi tiến hành xác định hàm lượng sắt trong mẫu nhân tạo.

Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu:

$C_{Fe^{3+}} = 2,00.10^{-5}$M; $C_{PAN-2} = 3,00.10^{-5}$ M;

$C_{SCN^-} = 3000.C_{Fe3+}$; pH=5,40

Tiến hành chiết bằng dung môi rượu n- butylic trong các điều kiện tối ưu, đo mật độ quang của dịch chiết so với thuốc thử (PAN-2). Lặp lại thí nghiệm 5 lần, kết quả được trình bày trong bảng 3.26:

Bảng 3.26: Kết quả xác định hàm lượng sắt trong mẫu nhân tạo bằng phương pháp chiết - trắc quang (l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40, λ_{max} =764nm)

STT	Hàm lượng thực của sắt	ΔA_i	Hàm lượng sắt xác định được
1	$2,0.10^{-5}$M	0,472	$2,02.10^{-5}$M
2	$2,0.10^{-5}$M	0,473	$2,02.10^{-5}$M
3	$2,0.10^{-5}$M	0,470	$1,99.10^{-5}$M
4	$2,0.10^{-5}$M	0,468	$1,98.10^{-5}$M
5	$2,0.10^{-5}$M	0,471	$2,01.10^{-5}$M

Để đánh giá độ chính xác của phương pháp chúng tôi sử dụng hàm phân bố student để so sánh giá trị trung bình của hàm lượng sắt xác định được với giá trị thực của nó, ta có bảng các giá trị đặc trưng của tập số liệu thực nghiệm:

Bảng 3.27: Các giá trị đặc trưng của tập số liệu thực nghiệm

Giá trị trung bình ($\overline{X}$)	Phương sai (S^2)	Độ lệch chuẩn ($S_{\overline{X}}$)	$t_{(0,95;\ 4)}$
$2,004.10^{-5}$M	$3,3.\ 10^{-14}$	$8,124.\ 10^{-8}$	2,78

Ta có: $t_{tn} = \frac{\overline{X} - a}{S_{\overline{X}}} = \frac{(2,004 - 2,0).10^{-5}}{8,124.10^{-8}} = 0,492.$

Ta thấy $t_{tn} < t_{0,95;4} \rightarrow \overline{X} \neq a$ là do nguyên nhân ngẫu nhiên với p = 0,95.

Sai số tương đối $q\% = \frac{\varepsilon}{\overline{X}}.100 = \frac{t_{p;k}.S_{\overline{X}}}{\overline{X}}.100 = 1,129\%$

Vì vậy có thể áp dụng kết quả nghiên cứu để xác định hàm lượng sắt trong mẫu thật.

3.6.2. Xác định hàm lượng sắt trong viên nang ferrovit - dược phẩm thái lan bằng phương pháp chiết - trắc quang

Hoà tan hoàn toàn lượng thuốc có trong một viên nang Ferrovit (Hãng Medicap.Ltd của Thái Lan) vào nước cất hai lần có mặt HCl 1M sau đó pha loãng thành 0,01M trong bình định mức có dung tích 1 lít. Để oxi hoá Fe (II) lên Fe (III) ta cho thêm vào dung dịch 50 ml H_2O_2 15%, đuổi H_2O_2 dư bằng cách đun nóng nhẹ dung dịch trong một thời gian, sau đó thêm nước cất đến vạch. Lắc đều ta được dung dịch mẫu.

Lấy 0,5 ml dung dịch mẫu thêm vào 1,5 ml dung dịch thuốc thử (PAN-2) $C_{PAN-2} = 10^{-3}$ M, 0,5 ml dung dịch KSCN 1M vào bình định mức có dung tích 25 ml sau đó thêm nước cất hai lần tiến hành điều chỉnh pH và các điều kiện tạo phức tối ưu khác, đo mật độ quang, làm tương tự 3 lần rồi lấy giá trị trung

bình về mật độ quang của 3 lần đo. Mặt khác từ phương trình đường chuẩn đã xây dựng ở trên: $\Delta A_i = (2,2974 \pm 0,0446).10^{4}.C_{Fe^{3+}} + (0,012 \pm 0,001)$.

Từ đó chúng tôi tính được nồng độ ion Fe^{3+} trong bình định mức 25 ml và tính được hàm lượng sắt trong mỗi viên nang Ferrovit được tính theo công thức:

$$mFe(mg) = \frac{V_{nc}.C_{Fe^{3+}}}{V_m}.\frac{1000}{1000}.M_{Fe}.1000 = \frac{25.C_{Fe^{3+}}}{0,50}.\frac{1000}{1000}.55,847.1000$$

Làm thí nghiệm tương tự 5 lần với 5 viên nang Ferrovit khác nhau.

Kết quả được trình bày trong bảng 3.28:

Bảng 3.28: Mật độ quang và hàm lượng Fe^{3+} trong các viên thuốc Ferrovit

STT	Thể tích mẫu (ml)	$\Delta\overline{A_i}$	Hàm lượng Fe^{3+} (mg)
Viên thứ 1	0,5	0,4470	52,92
Viên thứ 2	0,5	0,4462	51,98
Viên thứ 3	0,5	0,4478	53,02
Viên thứ 4	0,5	0,4466	52,87
Viên thứ 5	0,5	0,4464	52,04

Từ kết quả ta có hàm lượng sắt trung bình của các viên nang Ferrovit là:

$$m_{Fe} = \frac{52,92+51,98+53,02+52,87+52,04}{5} = 52,556mg$$

Trên bao bì của sản phẩm có ghi mỗi viên nang Ferrovit chứa 162mg sắt Fumarat ($FeC_4H_2O_4$) tương đương với 53,25 mg sắt.

Ta có sai số tương đối:

$$q_1(\%) = \frac{52,556-53,25}{53,25}.100 = -1,30\%$$

$$q_2(\%) = \frac{53,25-52,556}{53,25}.100 = +1,30\%$$

Ta thấy các giá trị sai số tương đối khá nhỏ nên kết quả xác định có thể tin cậy được.

Kết luận hàm lượng sắt được xác định theo phương pháp trắc quang phức (PAN-2)- Fe^{3+}-SCN^- phù hợp khá tốt với giá trị hàm lượng sắt ghi trên bao bì của viên nang Ferrovit-dược phẩm Thái Lan.

3.7. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH Fe^{3+} BẰNG THUỐC THỬ (PAN-2)

3.7.1. Độ nhạy của phương pháp

Độ nhạy của một phương pháp phân tích là nồng độ nhỏ nhất của chất cần phân tích có trong mẫu mà phương pháp có thể xác định được.

Trong phân tích trắc quang, độ nhạy là nồng độ thấp nhất của chất được phát hiện khi mật độ quang là 0,001.

$$C_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon.l} = \frac{0,001}{2,305.10^4.1,001} = 4,33.10^{-8} M$$

Trong đó ε là hệ số hấp thụ phân tử, l là chiều dày cuvet (1,001 cm).

Như vậy độ nhạy của phép phân tích Fe^{3+} bằng phương pháp trắc quang của phức nghiên cứu là: $4,33.10^{-8}$ M.

3.7.2. Giới hạn phát hiện của thiết bị

Giới hạn phát hiện của thiết bị là tín hiệu nhỏ nhất bên trên nền nhiễu mà máy vẫn có khả năng phát hiện một cách tin cậy.

Cách xác định giới hạn phát hiện của thiết bị:

Điều chế 4 mẫu trắng như nhau trong 4 bình định mức 10ml, có nồng độ trong mỗi mẫu: $C_{PAN-2} = 3,00.10^{-5}$M; μ = 0,1; duy trì pH=5,40; định mức bằng nước cất hai lần tới vạch, sau đó chiết bằng 4,00 ml dung môi n - butylic. Tiến hành đo mật độ quang của dãy dung dịch bằng máy đo quang SHIMADZU, chiều dày cuvet là 1,001cm với dung dịch so sánh là nước cất hai lần tại bước sóng 764nm. Từ phương trình đường chuẩn tuân theo định luật Beer:

$\Delta A_i = 2,2974.10^4.C_{Fe^{3+}} + 0,012$ và kết quả thực nghiệm, tiến hành xử lí ta có kết quả ở bảng 3.29.

Bảng 3.29: Kết quả xác định giới hạn phát hiện của thiết bị

(l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40, λ =764nm)

STT	ΔA_i	$C_{min}.10^{-6}$
1	0,114	4,44
2	0,116	4,53
3	0,115	4,48
4	0,118	4,61

Từ các giá trị nồng độ C_{min} ta có giá trị trung bình $\overline{C_{min}} = \overline{X} = 4,515.10^{-6}$.

Gọi $S_{\bar{x}}$ là độ lệch chuẩn của phép đo ta có:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \overline{X})^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{1,61.10^{-14}}{4.3}} = 3,663.10^{-8}$$

Giới hạn phát hiện của thiết bị được tính theo công thức:

$$3.S_{\bar{x}} + \overline{X} = 3.3,663.10^{-8} + 4,515.10^{-6} = 4,625.10^{-6}.$$

Vậy giới hạn phát hiện của thiết bị là: $4,625.10^{-6}$M.

3.7.3. Giới hạn phát hiện của phương pháp (Method Detection Limit MDL)

Giới hạn phát hiện của phương pháp là nồng độ nhỏ nhất của chất phân tích tạo ra được một tín hiệu để có thể phân biệt một cách tin cậy với tín hiệu mẫu trắng.

Cách xác định giới hạn phát hiện của phương pháp:

Tiến hành pha chế 4 dung dịch phức trong 4 bình định mức 10ml với thành phần gồm: 1ml (PAN-2) 10^{-3}M, 1ml KCl 1M và thêm lần lượt dung dịch chuẩn Fe^{3+} có hàm lượng thay đổi, duy trì pH=5,40 và định mức bằng nước cất hai lần tới vạch, sau đó chiết bằng 4,00 ml dung môi n - butylic. Tiến hành đo mật độ quang của dãy dung dịch so với các mẫu trắng tương ứng ở các điều kiện tối ưu, kết quả thu được ở bảng 3.30.

Bảng 3.30: Kết quả xác định giới hạn phát hiện của phương pháp (l=1,001cm, μ =0,1, pH=5,40, λ =764nm)

STT	ΔA_i	$C_{min}.10^{-6}$
1	0,116	0,266
2	0,222	0,531
3	0,341	0,780
4	0,447	1,282

$\overline{C_{min}} = \overline{X} = 0{,}7148.10^{-6}$, trong bảng $t_{p,k} = t_{0,95,3} = 3{,}18$.

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \overline{X})^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{56{,}11.10^{-14}}{3.4}} = 2{,}16.10^{-7}.$$

Giới hạn phát hiện của phương pháp:

MDL = $S_{\bar{x}}$. $t_{p,k}$ = 2,16.10^{-7}.3,18 = 6,877.10^{-7}.

Vậy giới hạn phát hiện của phương pháp là: 6,877.10^{-7} M.

3.7.4. Giới hạn phát hiện tin cậy: Range Detection Limit (RDL)

Giới hạn phát hiện tin cậy là nồng độ thấp nhất của yếu tố phân tích được yêu cầu có trong mẫu được đảm bảo rằng kết quả phân tích sẽ vượt quá MDL với xác suất đã định. Xuất phát từ công thức:

RDL =2. MDL =2. 6,877.10^{-7} =13,754.10^{-7} M.

Vậy giới hạn phát hiện tin cậy là:13,754.10^{-7} M.

3.7.5. Giới hạn định lượng của phương pháp (limit of quantitation) (LOQ)

Giới hạn định lượng là mức mà trên đó kết quả định lượng có thể chấp nhận được với mức độ tin cậy sẵn, xác định nơi mà độ chuẩn xác hợp lí của phương pháp bắt đầu. Thông thường LOQ được xác định giới hạn chuẩn xác là: ± 30%, có nghĩa:

LOQ = 3,33. MDL.

Dựa vào kết quả MDL đã xác định ở trên ta có giới hạn định lượng của phương pháp là:

LOQ = 3,33.6,877.10^{-7} = 2,29.10^{-6} M.

Vậy giới hạn định lượng của phương pháp là: 2,29.10^{-6} M.

KẾT LUẬN

Căn cứ vào nhiệm vụ của đề tài, dựa trên các kết quả nghiên cứu chúng tôi rút ra các kết luận sau:

1. Đã nghiên cứu chiết - trắc quang một cách có hệ thống sự tạo phức và chiết phức trong hệ: 1-(2- pyridylazo)-2-naphthol (PAN -2)-Fe(III)-SCN^-.

2. Đã khảo sát được phổ hấp thụ phân tử của thuốc thử (PAN-2), các phức đơn và đa ligan của Fe (III) với (PAN-2), SCN^-.

3. Đã nghiên cứu khả năng chiết phức (PAN-2) - Fe^{3+} - SCN^- bằng một số dung môi hữu cơ thông dụng, từ đó tìm được dung môi chiết phức tốt nhất là rượu n- butylic.

4. Đã xác định được các điều kiện tối ưu để chiết phức:

λ_{max} =764nm, t_{tu}=50 phút, pH_{tu}=5,40, C_{SCN^-} = 3000.$C_{Fe^{3+}}$, $V_{n\text{- butylic}}$=4,00ml.

5. Đã xác định thành phần của phức đa ligan:

(Bằng bốn phương pháp độc lập: Tỷ số mol, hệ đồng phân tử mol, Staric - Bacbanel và phương pháp chuyển dịch cân bằng). Kết quả cho thấy:

(PAN-2): Fe^{3+}: SCN^- = 1:1:2.

Phức trong hệ ((PAN-2) -Fe(III)-SCN) là phức đơn nhân đa ligan.

6. Đã nghiên cứu cơ chế phản ứng và xác định được các dạng cấu tử đi vào phức đa ligan là:

- Dạng ion kim loại là Fe^{3+}.
- Dạng thuốc thử (PAN-2) là R^-.
- Dạng của thuốc thử KSCN là SCN^-.

Phản ứng tạo phức đa ligan.

$$Fe(OH)_3 + HR + 2HSCN \rightleftharpoons (R)Fe(SCN)_2 + 3H_2O \; K_{Cb}$$

7. Đã xác định các tham số định lượng của phức đa ligan (PAN-2) -Fe^{3+} - SCN^- theo phương pháp Komar, kết quả thu được:

$\varepsilon_{(PAN-2)-Fe^{3+}-SCN^-} = (2,305 \pm 0,124).10^4$ (p=0,95,k=3);

$lgK_{cb} = 10,45 \pm 0,30$

$lg\beta = 26,81 \pm 0,14$ (p=0,95;k=4).

8. Đã xây dựng phương trình đường chuẩn phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ của phức: $\Delta A_i = (2,2974 \pm 0,0446).10^4.C_{Fe^{3+}} + (0,012 \pm 0,001)$.

9. Đã áp dụng các kết quả nghiên cứu để xác định hàm lượng sắt trong viên nang Ferrovit-dược phẩm Thái Lan kết quả cho thấy hàm lượng sắt xác định được bằng phương pháp chiết - trắc quang dùng phức (PAN-2) -Fe^{3+}-SCN^- là: 52,556 (mg) phù hợp khá tốt với hàm lượng sắt ghi trên bao bì.

10. Đã đánh giá phương pháp phân tích Fe^{3+} bằng thuốc thử (PAN-2), SCN^-.

- Độ nhạy của phương pháp: $4,33.10^{-8}$M.
- Giới hạn phát hiện của thiết bị: $4,625.10^{-6}$M.
- Giới hạn phát hiện của phương pháp là (MDL): $6,877.10^{-7}$M.
- Giới hạn phát hiện độ tin cậy là (RDL): $1,3754.10^{-6}$M.
- Giới hạn định lượng của phương pháp là (LOQ): $2,29.10^{-6}$M.

Với kết quả thu được trong luận văn này, chúng tôi hi vọng góp phần làm phong phú thêm các phương pháp phân tích vết kim loại sắt trong các đối tượng phân tích khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

I. TIẾNG VIỆT

1. N.X. Acmetop (1984), *Hóa học vô cơ*, tập 2, Nxb ĐH & THCN, Hà Nội.
2. A.K. Barko (1995), *Phân tích trắc quang*, tập 1-2, Nxb Giáo dục, Hà Nội.
3. Nguyễn Trọng Biểu, Mai Hữu Đua (1974), *Chuẩn bị dung dịch cho phân tích hóa học*, Nxb KHKT, Hà Nội.
4. Nguyễn Trọng Biểu, Từ Văn Mặc (2002), *Thuốc thử hữu cơ*. Nxb KHKT, Hà Nội.
5. F.Cotton, G.Wilcinson (1984), *Cơ sở hóa học vô cơ*, tập 2, Nxb ĐH&THCN, Hà Nội.
6. Nguyễn Tinh Dung (2000), *Hóa học phân tích*, *Phần III - Các phương pháp định lượng hóa học*, Nxb Giáo dục, Hà Nội.
7. Doerffel (1983), *Thống kê trong hóa học phân tích*, Nxb ĐH&THCN, Hà Nội.
8. Trần Thị Đà, Nguyễn Thế Ngôn (2001), *Hóa vô cơ*, tập 2, Nxb Giáo dục, Hà Nội.
9. Mai Thị Thanh Huyền (2004), *Nghiên cứu sự tạo phức đa ligan của Bi (III) với thuốc thử 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol(PAN) và HX(HX: là axit axetic và các dẫn xuất clo của nó) bằng phương pháp chiết trắc quang, ứng dụng kết quả nghiên cứu xác định hàm lượng sắt trong viên nang ferovit-Dược phẩm Thái Lan*, Luận văn Thạc sĩ Hóa học, ĐH Vinh.
10. Trần Tứ Hiếu (2002), *Hóa học phân tích*, Nxb ĐHQG, Hà Nội.
11. Từ Vọng Nghi, Huỳnh Văn Trung, Trần Tứ Hiếu (1986), *Phân tích nước*, Nxb KHKT, Hà Nội.
12. Hoàng Nhâm (2000), *Hóa học vô cơ*, tập 2, Nxb Giáo dục, Hà Nội.

13. Lương Đức Phẩm (2003), *Công nghệ xử lý nước thải bằng biện pháp sinh học*, Nxb Giáo dục, Hà Nội.
14. Hồ Viết Quý, Nguyễn Tinh Dung (1991), *Các phương pháp phân tích hóa lý*, Nxb ĐHSP, Hà Nội.
15. Hồ Viết Quý (1995), *Phức chất phương pháp nghiên cứu và ứng dụng trong hóa học hiện đại*, Nxb ĐHSP, Quy Nhơn.
16. Hồ Viết Quý (1999), *Các phương pháp phân tích quang học trong hóa học*, Nxb ĐHQG, Hà Nội.
17. Hồ Viết Quý (2000), *Phức chất trong hóa học*, Nxb Giáo dục, Hà Nội.
18. Hồ Viết Quý, Đặng Trần Phách (dịch), Nguyễn Tinh Dung (hiệu đính) (1995), *Hóa học phân tích các ứng dụng và tin học*, Nxb ĐHQG, Hà Nội.
19. Hồ Viết Quý (1994), *Xử lý số liệu thực nghiệm bằng phương pháp toán học thống kê*, Nxb ĐHSP, Quy Nhơn.
20. Hồ Viết Quý (1998), *Các phương pháp phân tích hiện đại và ứng dụng trong hóa học*, Nxb ĐHQG, Hà Nội.
21. Hồ Viết Quý (2005), *Các phương pháp phân tích công cụ trong hóa học hiện đại*, Nxb ĐHSP, Hà Nội.
22. Hồ Sĩ Linh (2005), *Nghiên cứu sự tạo phức của Fe(III) với thuốc thử 4-(2-pyridylazo)-rezocxin(PAR) bằng phương pháp trắc quang, ứng dụng kết quả nghiên cứu xác định hàm lượng sắt trong viên nang ferovit - Dược phẩm Thái Lan*, Luận văn thạc sĩ hóa học, ĐH Vinh.
23. Chu Thị Thanh Lâm (2005), *Nghiên cứu sự tạo phức đa ligan trong hệ 1-(2- pyridylazo)-2-naphthol (PAN)-Bi(III)-SCN⁻ bằng phương pháp chiết - trắc quang. Nghiên cứu ứng dụng chúng xác định hàm lượng Bitmut trong một số đối tượng phân tích*, Luận văn thạc sĩ hóa học, ĐH Vinh.

II. TIẾNG ANH

24. Hinilincova M., Sommer (1961), *4-(2- pyridilazo)-resorsinol accelerator metric chemical indicator*, Col, Czech, Chem, Comm, 26, p.2198-2205.
25. Kimitoshi S., Mitsishita M., Takashi G. (1999), *Preconcentrantion of trace cadmium form water samples using 4-(2-pyridilazo)-resorsinol*, Capriquat loaded silicagel.
26. B. Reanak and J. Korbl (1960), *Collection of crechoslovak chemical aommunications*, Vol.24, N^{o}3, p.797.
27. Roston D.A (1984), *Precolumn chalattion with PAR for simultaneous delermination of metal ions by liquid choromatography*, Analytical Chemistry, Vol.56, p.241-244.
28. Siroki M., Marie l., stefanae Z., Herak M.J. (1985), *Characterization of complexes involved in the spetrophotometric determination of cobalt 4-(2-pyridylazo) -resorsinol*, Analytical Chimical Acta, Vol.75, p.110-109.
29. Zhang X., Zhu X., Lin C (1986), *Determination of molybdenum, choromium and vanadium by ion -pair high - presure liquid chromatography based on precolumn chelation with 4-(2- pyridylazo)-resorsinol*, Tanlanta, Vol.33 (10), p. 838-840.
30. Chen, Jiansong, Teo, Khay Chuan (2002), *Determination of cadimium, copper, lead and zinc in water samples by flame automic absortion spectrometry after cloud point extraction*, Analytical Chimical Acta, 450 (1-2), 215-222, Chem, Abs Vol, 136, p.188, 936.
31. N.N. Greenwood and A. Earnshaw (1998), *Chemitry of the elements*, Butter worth, Heinemann, p. 216-229.
32. Kirk (1992). *Othmer encyclopedia of chemical technology. 4th edn, Vol.2, Aluminium and aluminium alloys*, p.184-251; *Aluminium compounds*, p.252-345. Interscience, New York.

33. Akio Yuchi, Tomoaki Okubo, Hiroko Wada and Genkichi Nakagawa (2006), *Complexation equilibria of cadmium ions with xylenol orange as studied by cadmium ion selective electrode.* Analytical sciences April 1987, Vol.3, Inist CNRS.

34. Chan-il Park, Hyun -Sookim, and Ki-Woncha (1999), *Separation of Fe(III) and concentration of metal ions using cation exchange resin bonder with xylenol orange*, Journal of Korean Chemical Society, Vol.43, No.6, p.401-751.

III. TIẾNG NGA

35. А.Альберт, Е. Сержент (1964), *Константы ионизации Кислот И Оснований*, М. Химия.

36. А. К. Бабко - докл (1967), *На пленарных заседаниях XX Междуна - родного Конгресса по Теоретической и прикладной химии*, М. Наука.

37. Х.О. Въетскуй, Дисс (1974), *Канд*, *Хим*, *Наук*, М. МГУ.

38. С.В. Елинсон, К.И. Петров (1965), *Аналитическая химия злементов циркония и гафния Издательство*, Наука.

39. V.M. Иванов (1982), *гетероциклические соединення в аналитической химии*, изд наука, Масква.