

XÁC ĐỊNH MỘT SỐ THÔNG SỐ ĐỊNH LƯỢNG CỦA HỆ PHỨC ĐƯỢC HÌNH THÀNH TỪ ION Ni^{2+} VÀ THUỐC THỬ XYLEN DA CAM BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRẮC QUANG

● NGUYỄN ĐÌNH ĐỐC

TÓM TẮT:

Xylen da cam là một thuốc thử màu hữu cơ quan trọng, tạo phức màu bền với nhiều ion kim loại, trong đó có ion Ni^{2+} ; thuốc thử này liên kết với ion Ni^{2+} tạo thành hợp chất phức tạp có màu tím đậm ở pH = 6,8; hấp thụ cực đại tại bước sóng $\lambda_{max} = 585$ (nm). Phức khá bền theo thời gian; có tỷ lệ tạo phức Ni^{2+} : Xylen da cam = 1:1, phức đơn nhân; hệ số hấp thụ phân tử gam khá lớn $\cong 10^4$. Hằng số không bền của phức tương đối bé (phức bền). Bài viết nêu rõ những đặc điểm ưu việt của hệ phức này và đưa ra nhiều ứng dụng quan trọng trong thực tế phân tích để xác định lượng nhỏ niken trong nhiều đối tượng phân tích khác nhau.

Từ khóa: Thuốc thử xylen da cam, ion Ni^{2+} , phương pháp phân tích trắc quang.

1. Đặt vấn đề

Niken (tên la tinh Niccolum) là nguyên tố hóa học nhóm VIIIB của bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev, số hiệu nguyên tử: 28, khối lượng nguyên tử: 58,70. Năm 1751, nhà hóa học kiêm khoáng vật học Thụy Điển Cronstet (A. Cronstet) đã tìm ra niken là một nguyên tố hóa học độc lập. Vào đầu thế kỷ XIX, nhà công nghệ và hóa học Đức Richte (J. Richter) mới nghiên cứu kỹ về niken kim loại. Nước điều chế niken đầu tiên là Uran vào năm 1934.

Trong vỏ quả đất, niken chiếm $5.8.10^{-3}$ % tổng khối lượng. Giống như coban, niken tồn tại chủ yếu ở dạng hợp chất với arsen và lưu huỳnh. Những khoáng vật quan trọng của niken là nikelin NiAs, milerit NiS, penlandit $(Ni, Fe)_9S$, gefcodit $NiAs_2S$. Đặc biệt quan trọng đối với công nghiệp ngày nay

là các quặng Sunfua đồng - niken, hàm lượng niken trong đó thường dao động từ 0,3 đến 4,0%. Quan trọng nhất trong thương mại là GARNLERIT ở dạng Magnesium nickel silicat với thành phần thay đổi $(Ni, Mg) SiO_3 \cdot xH_2O$. Sau cùng là quặng sắt PYRRHOTIT (Fe_nS_{n+1}) chứa 3 - 5% niken.

Niken có nhiều ứng dụng trong đời sống và trong công nghiệp. Nó được dùng làm phụ gia trong thép có tác dụng làm tăng độ dai và độ bền, chống ăn mòn của thép, hợp kim của niken được sử dụng trong các tua bin và động cơ phản lực hiện đại, kỹ thuật điện, vô tuyến,...

Trong các hợp chất của niken thì niken (III) oxit có giá trị thực tế quan trọng, được dùng trong chế tạo ắc quy kiềm cadimi - niken hoặc sắt - niken. Để bảo vệ những sản phẩm làm bằng vật liệu dễ bị ăn mòn, người ta mạ những sản phẩm đó bằng

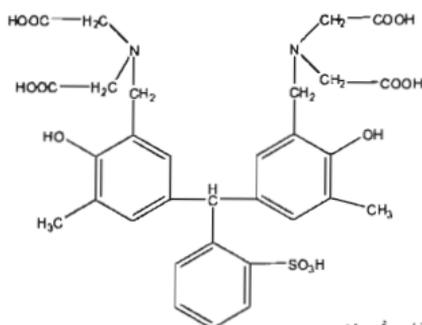
niken theo phương pháp điện phân; Sử dụng niken để thay bạc trong sản xuất tiền kim loại. Các đồng tiền "bạc" của Liên xô trước đây được làm bằng noizinơ là hợp kim của niken, đồng và kẽm.

Trên thực tế đã có nhiều công trình nghiên cứu về niken bằng nhiều phương pháp khác nhau. Chẳng hạn như: Phương pháp phân tích trọng lượng, phương pháp phân tích thể tích, phương pháp phân tích cực phổ, phương pháp phân tích trắc quang,... Trong đó, phương pháp phân tích trắc quang có độ nhạy, độ chính xác tương đối cao nhưng máy móc lại đơn giản, rẻ tiền, dễ sử dụng.

Do cấu trúc điện tử của ion Ni^{2+} , nên các phức chất của niken có hằng số bền không lớn. Việc tìm ra một thuốc thử để tạo phức màu với niken có độ nhạy cao là hết sức khó khăn. Trong các thuốc thử có khả năng tạo phức màu với niken thì Xylen da cam là thuốc thử tạo phức màu với niken có độ nhạy tương đối cao.

Việc xác định tỷ lệ tạo phức, cơ chế tạo phức, hệ số hấp thụ phân tử của phức, hằng số không bền của phức là vấn đề quan trọng để đưa hệ phức này vào ứng dụng trắc quang có cơ sở khoa học, xác định lượng nhỏ niken trong các đối tượng phân tích khác nhau trong thực tiễn. (Hình 1)

Hình 1: Cấu trúc hóa học của Xylen da cam



Nguồn: [3]

2. Thực nghiệm:

2.1. Pha dung dịch Ni^{2+} :

Cân chính xác 2,8087 gam muối $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (loại ppA) trên cân phân tích, chuyển vào bình

định mức dung tích 1000ml, hòa tan bằng nước cất đến vạch, lắc đều. Dung dịch Ni^{2+} thu được có nồng độ khoảng $10^{-2}M$. Xác định lại nồng độ bằng phương pháp chuẩn độ complexon với thuốc thử là dung dịch trilon B, chỉ thị murexit, chuẩn độ trong môi trường có pH: 9 → 10, chuẩn độ từ màu vàng sang tím xanh.

(Dung dịch dùng trong các thí nghiệm được pha loãng từ dung dịch trên).

2.2. Pha dung dịch Xylen da cam:

Cân chính xác trên cân phân tích 7,6059 gam Xylen da cam (loại pA). Cho vào bình định mức dung tích 1000ml, hòa tan bằng nước cất đến vạch, lắc đều. Dung dịch Xylen da cam thu được có nồng độ $10^{-2}M$.

(Dung dịch dùng trong các thí nghiệm được pha loãng từ dung dịch trên).

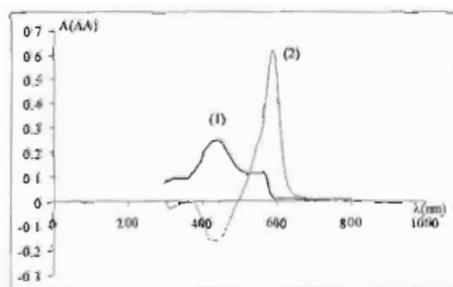
+ pH của các dung dịch được đo trên máy đo pH Hanna Instruments 8417- Ý.

+ Giá trị mật độ quang của các dung dịch được đo trên máy đo quang 722- Trung Quốc.

3. Kết quả thảo luận:

1- Kết quả phổ hấp thụ điện tử của thuốc thử Xylen da cam và của phức Ni^{2+} - Xylen da cam ở pH = 6,8 . (Hình 2).

Hình 2: Phổ hấp thụ điện tử của thuốc thử và của phức



+ (1) Phổ hấp thụ điện tử của Xylen da cam $2 \cdot 10^{-5}M$. Đo với dung dịch so sánh là nước cất, cuvet có bề dày 1cm.

+ (2) Phổ hấp thụ điện tử của phức Ni^{2+} -Xylen da cam. ($Ni^{2+} 2 \cdot 10^{-5}M + Xylen da cam 2 \cdot 10^{-5}M$).

Đo với dung dịch so sánh là dung dịch Xylen da cam $2 \cdot 10^{-5}M$, cuvet có bề dày 1cm.

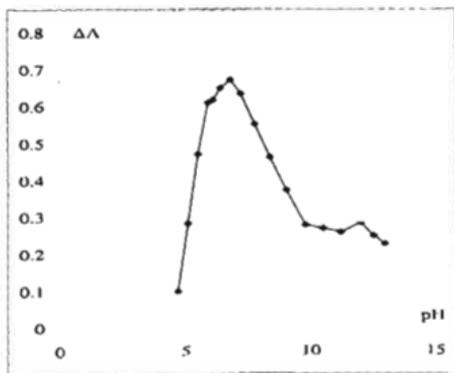
Từ kết quả ở phổ hấp thụ điện tử của thuốc thử và của phức cho thấy:

+ Khi trong dung dịch chỉ có thuốc thử Xylen da cam thì cực đại hấp thụ tại bước sóng $\lambda_{max} = 440$ nm.

+ Khi trong dung dịch vừa có thuốc thử Xylen da cam vừa có ion Ni^{2+} thì cực đại hấp thụ tại bước sóng $\lambda_{max} = 585$ nm. Điều này chứng tỏ có hiệu ứng tạo phức giữa ion Ni^{2+} với Xylen da cam. Vì vậy, chúng tôi đã chọn bước sóng $\lambda = 585$ nm là bước sóng để đo phức.

2- Kết quả xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào pH của dung dịch. (Hình 3).

Hình 3: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc mật độ quang của phức Ni^{2+} - Xylen da cam vào pH của dung dịch.



Từ kết quả ở Hình 3 cho thấy:

Ở pH = 4.7 thì giá trị mật độ quang rất thấp. Trong khoảng pH: 4.7 - 5.9 giá trị mật độ quang tăng rất nhanh và đạt cực đại tại pH = 6.8. Trong khoảng pH: 6.8 - 9.8 giá trị mật độ quang giảm rất nhanh. Trong khoảng pH: 9.8 - 11,2 giá trị mật độ quang giảm chậm sau đó giá trị mật độ quang lại tăng lên và đạt cực đại tại pH = 12.0. Trong khoảng pH: 12,0 - 13,0 giá trị mật độ quang lại giảm. Từ 2 cực đại trên đồ thị ở pH = 6.8 và ở pH

= 12,0 cho thấy ở pH = 6,8 giá trị mật độ quang của phức cao hơn nhiều so với ở pH = 12,0. Vì vậy, bài viết đã chọn pH = 6,8 là pH tối ưu để nghiên cứu phức.

3- Kết quả đã xác định được hệ phức Ni^{2+} - Xylen da cam ở pH = 6,8 khá bền theo thời gian.

4- Tiến hành xác định thành phần của phức theo 3 phương pháp độc lập nhau như: Phương pháp hệ đồng phân tử gam, phương pháp tỷ số mol, phương pháp hiệu suất tương đối của Staric-Bachman cho kết quả: ở pH = 6,8 phức có tỷ lệ Ni^{2+} : Xylen da cam = 1 : 1 phức đơn nhân.

5- Tiến hành xây dựng đồ thị chuẩn, xác định khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer.

Định luật Beer tuân theo khoảng nồng độ của phức:

$(0,15 \rightarrow 3,60) \cdot 10^{-5}M$ hay $(0,8805 \rightarrow 21,1320)\mu g Ni / 10ml$.

6- Đã tiến hành xác định hệ số hấp thụ phân tử của phức bằng 2 phương pháp độc lập:

+ Theo Cama : $\epsilon_{phức} = (4,00 \pm 0,15) \cdot 10^4$

+ Theo đường chuẩn: $\epsilon_{phức} = (4,21 \pm 0,33) \cdot 10^4$

Như vậy hệ phức Ni^{2+} - Xylen da cam có độ nhạy tương đối cao.

7- Kết quả xây dựng cơ chế tạo phức.

+ Đối với thuốc thử Xylen da cam được ký hiệu:

H_5N_2R có:

- Các hằng số nhận proton: $k_1 = 10^{-6,70}$; $k_2 = 10^{-1,30}$.

- Các hằng số phân ly axit: $K_1 = 10^{-1,85}$; $K_2 = 10^{-2,30}$; $K_3 = 10^{-7,20}$; $K_4 = 10^{-10,95}$; $K_5 = 10^{-12,55}$

+ Đối với ion Ni^{2+} có các hằng số tạo phức hydroxo:

$\eta_1 = 10^{-5,94}$; $\eta_2 = 10^{-13,3}$.

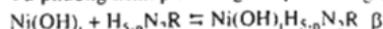
Từ các số liệu này, chúng tôi đã tiến hành xây dựng các công thức sau:

$$[Ni(OH)_i] = \frac{C_{Ni^{2+}} - C_K}{1 + \eta_i b^{-i} + \eta_2 h^{-2}} \times \frac{\eta_i}{h^i} \quad (1) \quad \text{Với } 0 \leq i \leq 2$$

$$[H_5 - nN_2R] = \frac{C_{H_5N_2R} - C_K}{1 + k_1 b + k_2 b^2 + k_3 b^3 + k_4 b^4 + k_5 b^5 + K_1 K_2 \dots K_n \times \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{h^n}} \quad (2)$$

Với $0 \leq n \leq 5$

Từ phương trình phản ứng tạo phức tổng quát:



+ Hằng số không bền K_{Kb} của phức:

$$K_{Kb} = \frac{[Ni(OH)_2][H_{5-n}N_2R]}{[Ni(OH), H_{5-n}N_2R]} \quad (3)$$

Đặt: $C_K = [Ni(OH), H_{5-n}N_2R]$ và thay (2) vào (3) ta được:

$$K_{Kb} = \frac{[Ni(OH)_2] \times (C_{TT} - C_K)}{C_K(1 + k_1h + k_2k_1^2h^2 + k_3k_1^2h^3 + K_1K_2K_3K_4K_5K_6K_7K_8K_9K_{10})} \times \frac{K_1K_2K_3K_4K_5K_6K_7K_8K_9K_{10}}{h^n} \quad (4)$$

Ta đặt: $A = (K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n)$ (5)

$$B = \frac{[Ni(OH)_2] \times (C_{TT} - C_K)}{C_K(1 + k_1h + k_2k_1^2h^2 + k_3k_1^2h^3 + K_1K_2K_3K_4K_5K_6K_7K_8K_9K_{10})} \quad (6)$$

Thay (5) và (6) vào (4) ta được:

$$K_{Kb} = B \times \frac{A}{h^n}$$

$$\Rightarrow -\lg B = npH - \lg \frac{K_{Kb}}{A} \quad (7)$$

Phương trình (7) là phương trình tuyến tính chỉ trong trường hợp giá trị n là nguyên, dương và $0 \leq n \leq 5$.

Để xác định i và n, chúng tôi đã tiến hành xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của -lgB vào pH.

Bài viết đã chọn đoạn tuyến tính trên đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giá trị mật độ quang của phức vào pH của dung dịch để xây dựng và dựa vào công thức (6) để tính toán.

Nồng độ C_K của phức được tính theo công thức:

$$C_K = C_{Ni^{2+}} \cdot \Delta A,$$

$$\Delta A_{gh}$$

Với: $C_{Ni^{2+}} = 2 \cdot 10^{-5} M$;

$$\Delta A_{gh} = 0,670;$$

$$C_{TT} = 2 \cdot 10^{-5} M.$$

Kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc -lgB vào pH của dung dịch được trình bày ở (Bảng 1) và (Hình 4).

Từ kết quả trên đồ thị ở Hình 4 cho thấy:

+ Cả 3 đồ thị đều là đường thẳng. Nhưng theo nguyên tắc i càng bé thì phức tạo ra càng bền. Vì vậy chọn đồ thị là đường thẳng ứng với i = 0.

Điều đó chứng tỏ niken đi vào phức dưới dạng ion Ni^{2+} tự do.

+ Từ đồ thị là đường thẳng, xác định được:

$n = \text{tg}\alpha = 4$, điều đó chứng tỏ: Thuốc thử đi vào phức dưới dạng anion 4 liên tích HN_2R^{4-} .

Từ các kết quả thu được ở trên, công thức giả định của phức giữa ion Ni^{2+} với thuốc thử Xylen da cam ở pH = 6,8 được đề nghị như sau: (Hình 5).

8- Xác định hằng số không bền của phức từ kết quả xây dựng cơ chế tạo phức.

Sử dụng các công thức:

$$K_{Kb} = B \times \frac{A}{h^n} \quad \text{với } A = (K_1 K_2 K_3 \dots K_n)$$

Theo kết quả ở trên n = 4 nên:

$$K_{Kb} = B \cdot \frac{(K_1 K_2 K_3 K_4)}{h^4}$$

với $K_1 = 10^{-1,85}$; $K_2 = 10^{-2,30}$;

$$K_3 = 10^{-7,20}$$
; $K_4 = 10^{-10,95}$.

Kết quả xác định K_{Kb} của phức được trình bày ở (Bảng 2)

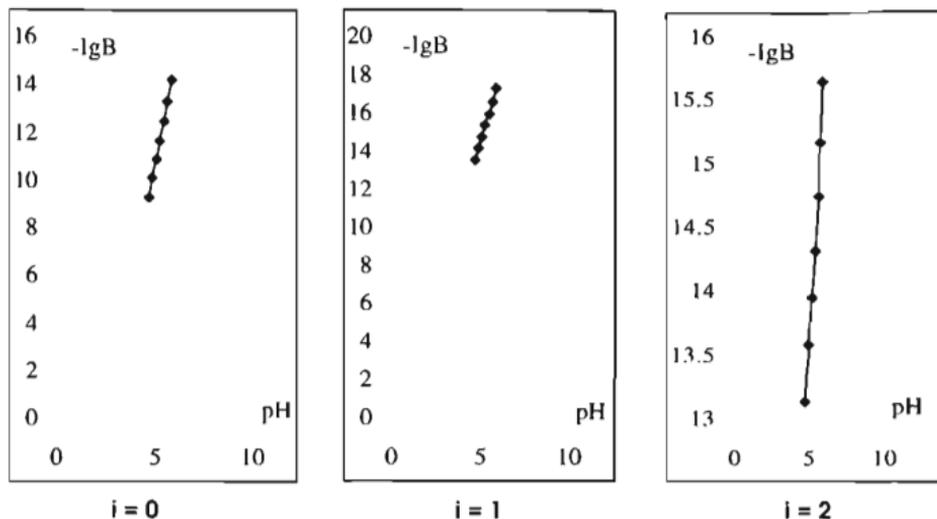
Tiến hành xử lý thông kê:

$$K_{Kb} = (1,82 \pm 0,15) \cdot 10^{-13}$$

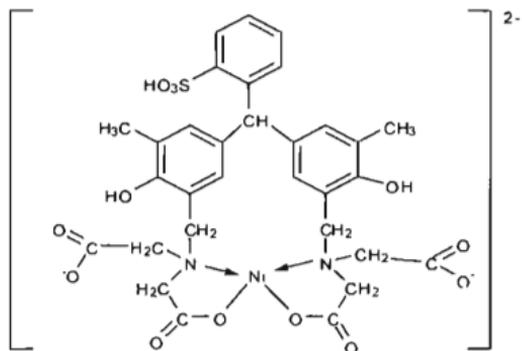
Bảng 1. Kết quả các giá trị -lgB phụ thuộc vào pH của dung dịch.

pH	ΔA_i	$C_K \cdot 10^5$	$(C_{Ni^{2+}} - C_K) \cdot 10^5$	$(C_{TT} - C_K) \cdot 10^5$	-lgB		
					i = 0 Ni^{2+}	i = 1 $Ni(OH)^+$	i = 2 $Ni(OH)_2$
4,70	0,094	0,280	1,719	1,719	9,23	13,47	13,13
4,90	0,187	0,543	1,456	1,456	10,08	14,12	13,58
5,10	0,280	0,782	1,218	1,218	10,84	14,68	13,94
5,30	0,374	1,082	0,919	0,919	11,61	15,25	14,31
5,50	0,467	1,381	0,619	0,619	12,44	15,88	14,74
5,70	0,537	1,597	0,403	0,403	13,26	16,50	15,16
5,90	0,607	1,812	0,181	0,181	14,12	17,18	15,64

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



Hình 5:



Bảng 2. Kết quả các giá trị Kkb của phức tại các giá trị pH khác nhau của dung dịch

pH	-lgB	Kkb.10 ¹³
4,7	9,23	1,86
4,9	10,08	1,66
5,1	10,84	1,82
5,3	11,61	1,95
5,5	12,44	1,82
5,7	13,26	1,74
5,9	14,14	1,45

4. Kết luận

Đã tìm được các điều kiện tối ưu của sự tạo phức như: $\lambda_{tối ưu} = 585 \text{ nm}$, $pH_{tối ưu} = 6.8$, phức khá bền theo thời gian.

Đã xác định được:

+ Thành phần của phức: Ni²⁺: xylen da cam = 1:1, phức đơn nhân.

+ Khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer của phức: (0.15 → 3.60).10⁻⁶M

hay (0.8805 → 21.1320)μg Ni/10 ml.

+ Hệ số hấp thụ phân tử của phức: ε phức = 4.10⁴. Phức Ni²⁺ - xylen da cam có độ nhạy tương đối cao.

Việc nghiên cứu cơ chế tạo phức đã cho thấy: Ở pH = 6,8 niken đi vào phức dưới dạng Ni²⁺ tự do, thuốc thử xylen da cam đi vào phức dưới dạng anion 4 điện tích HN₃R⁴⁻. Hằng số không bền của phức: $K_{kb} = (1.82 \pm 0.15).10^{11}$ ■

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. Hồ Viết Quý (2008). *Các phương pháp phân tích lí - hóa*, NXB Đại học Sư phạm.
2. Hồ Viết Quý (1992). "Nghiên cứu cơ chế tạo phức giữa ion kim loại với thuốc thử hữu cơ". (Phức đơn phối tử và phức đa phối tử). *Thông báo khoa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 1*, số 1, trang 23-30.
3. Lê Thị Mùi (2008). *Thuốc thử hữu cơ trong hóa học phân tích*, Bài giảng, Trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng, Đà Nẵng.
4. Lâm Ngọc Thụ (2000). *Thuốc thử hữu cơ*, Khoa Hóa học, Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.

Ngày nhận bài: 28/5/2020

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 28/5/2020

Ngày chấp nhận đăng bài: 9/6/2020

Thông tin tác giả:

NGUYỄN ĐÌNH ĐỐC

Trường Đại học Quy Nhơn

**DETERMINING SOME QUANTITATIVE PARAMETERS
OF COMPLEX SYSTEM FORMED FROM Ni^{2+} ION
AND XYLENOL ORANGE BY USING
THE PHOTOMETRIC METHOD**

● **NGUYEN DINH DOC**

Quy Nhon University

ABSTRACT:

Xylenol orange is an important organic reagent, creating a complex color with a variety of metal ions, including Ni^{2+} ions which are combined with Ni^{2+} ions to form complex compounds with a dark purple color at pH = 6,8; maximum absorption at $\lambda_{max} = 585$ (nm). These complex compounds are quite durable over time. This complex compound system has many important applications for the determination of small amounts of nickel in many different analytical objects.

Keywords: Orange xylene, Ni^{2+} ions, photometric method.