

SỬ DỤNG THUỐC THỬ 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTOL(PAN) ĐỂ XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI Cu(II), Co(II), Ni(II) BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG – CHEMOMETRIC

Nguyễn Đức Minh, Nguyễn Đức Vượng

Tóm tắt. Phương pháp trắc quang- chemometric đã xác định được hàm lượng Cu(II), Co(II), Ni(II) với thuốc thử tạo phức PAN khi có mặt chất hoạt động bề mặt Tween 80 cho kết quả có độ lặp lại cao. Độ hấp thụ quang của phức Cu-PAN, Co-PAN, Ni-PAN đạt giá trị cực đại tại bước sóng 500nm, 580nm và 569nm. Giá trị pH thích hợp cho sự tạo phức giữa Cu(II), Co(II), Ni(II) và PAN là 5. Nồng độ Tween thích hợp nhất là 5%. Phương pháp đã được áp dụng để xác định Co(II), Ni(II) trong các mẫu của phòng thí nghiệm.

Từ khóa: Phương pháp trắc quang – chemometric, thuốc thử tạo phức PAN, Ni(II), Cu(II), Co(II).

1. MỞ ĐẦU

Đồng, coban và niken là các nguyên tố vi lượng rất cần thiết cho đời sống của thực vật, động vật bậc cao. Đồng là một kim loại cần thiết cho dinh dưỡng được tìm thấy trong nhiều loại enzym nhưng nếu hàm lượng đồng trong cơ thể quá cao sẽ gây ra một số bệnh như bệnh Wilson.... Niken rất cần thiết cho con người, khi thiếu niken sẽ xảy ra một số bệnh như viêm da, làm biến dạng xương nhưng nếu thừa niken có thể gây ung thư phổi và nhồi máu cơ tim. Coban là nguyên tố vi lượng cần thiết cho nhiều sinh vật sống, là thành phần trung tâm của vitamin B₁₂[6],[7].

Thuốc thử PAN có khả năng tạo phức màu với nhiều ion kim loại nên thường dùng trong phân tích trắc quang [3],[4], [5], [6], [8]. Phức của ion Cu(II), Ni(II), Co(II) với PAN không tan trong nước mà tan trong môi trường có chứa chất hoạt động bề mặt như Tween 80 [6]. Bên cạnh đó, PAN còn là một thuốc thử có màu và hấp thụ ở bước sóng gần với bước sóng hấp thụ cực đại của phức PAN với ion kim loại dẫn đến sự xen phủ lẫn nhau giữa phổ của thuốc thử và phức. Khi thuốc thử dư, nó trở thành một cấu tử có vai trò như là phức. Vì vậy mà muốn xác định hàm lượng các kim loại có phổ của phức và thuốc thử xen phủ lẫn nhau người ta thường dùng phương pháp chiết – trắc quang để tách phức ra khỏi thuốc thử dư [4]. Nhưng phương pháp chiết - trắc quang còn gặp một số vấn đề như: phải sử dụng đến lượng dung môi lớn mà một số dung môi có thể gây độc hại cho người phân tích và môi trường, quá trình tách cũng có thể không tách hoàn toàn được dễ gây sai số lớn, quy trình phân tích phức tạp, qua nhiều giai đoạn, thời gian chiết kéo dài.

Vì vậy, cần phải nghiên cứu sao cho quy trình phân tích đơn giản hơn nhưng vẫn phải đảm bảo có độ đúng và độ chính xác cao.

2. THỰC NGHIỆM

Hóa chất:

- Dung dịch PAN (1-(2-pyridylazo) – 2 – naphthol (Merk)
- Dung dịch chuẩn gốc Cu^{2+} 10^{-2}M (PA)
- Dung dịch chuẩn gốc Ni^{2+} 10^{-2}M (PA)
- Dung dịch chuẩn gốc Co^{2+} 10^{-2}M (PA)
- Tween 80 (Polyoxyetilen (20) sorbitan monooleat , $\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$, $M = 1310 \text{ g/mol}$) dung dịch 5% (v/v)
- Dung dịch đệm axit axetic- natri axetat pH = 4,8

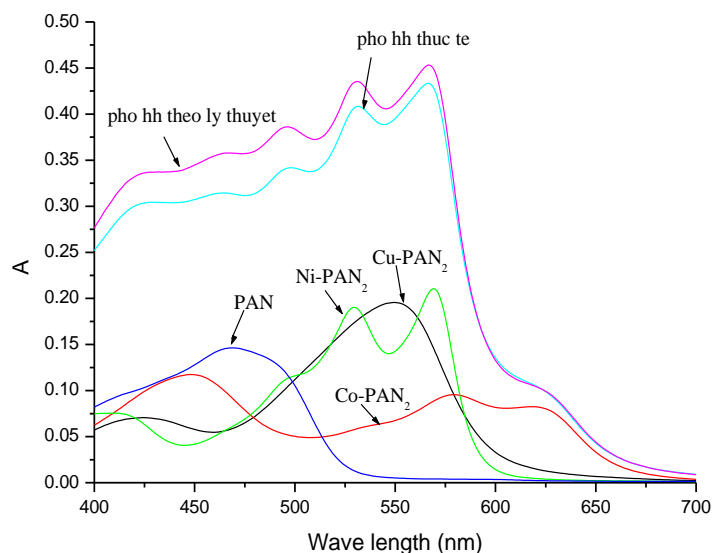
2.2.Thiết bị

- Máy đo pH: WTW 330i/set
- Máy trắc quang UV - VIS Jasco V360 (Nhật Bản)
- Chương trình phochuan.exe, chương trình SIMULAN1.exe

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát tính cộng tính thuốc thử PAN và phức Cu-PAN₂, Co-PAN₂ , Ni-PAN₂

Tiến hành pha chế thuốc thử PAN và tạo phức màu Cu-PAN₂, Co-PAN₂ , Ni-PAN₂ rồi quét phổ trong khoảng bước sóng 400 – 700nm.



Hình 1. Phổ hấp thụ của PAN, phức Cu-PAN₂, Co-PAN₂ , Ni-PAN₂ và phổ của hỗn hợp phức và thuốc thử dư theo lý thuyết và theo thực tế: PAN $1,00 \cdot 10^{-5}\text{M}$, Cu-PAN₂ $5,00 \cdot 10^{-6}\text{M}$, Co-PAN₂ $5,00 \cdot 10^{-6}\text{M}$, Ni-PAN₂ $5,00 \cdot 10^{-6}\text{M}$.

Kết quả cho thấy phức màu Cu-PAN₂, Co – PAN₂ , Ni-PAN₂ và thuốc thử PAN có độ hấp thụ quang đạt cực đại ở các bước sóng tương ứng là $\lambda_{\max} = 550\text{nm}, 580\text{ nm}, 569\text{nm}$ và 470nm . Phổ của phức màu có tính cộng tính (phổ hấp thụ của hỗn hợp phức theo lý thuyết và theo thực tế trùng nhau trong giới hạn sai số cho phép ($RE(\%) = 5,79$)) nên chúng tôi sử dụng phương pháp phổ toàn phần để xác định đồng thời Cu(II), Co(II), Ni(II) trong hỗn hợp.

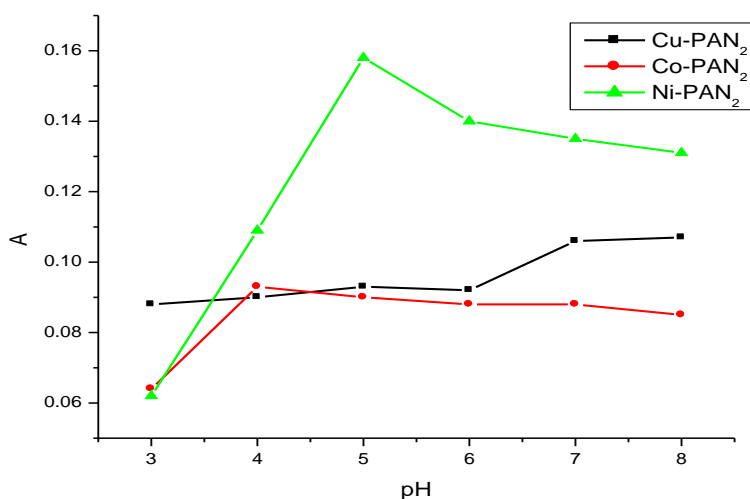
3.2. Khảo sát sự phụ thuộc phổ của phức tạo thành vào pH

Tiến hành các thí nghiệm tạo phức giữa Cu(II), Co(II), Ni(II) và PAN nhưng thay đổi giá trị pH trong khoảng từ 3 đến 8 bằng cách cho thêm dung dịch CH₃COOH hoặc NaOH vào dung dịch đệm axetat có pH = 4,8 rồi dùng máy đo pH để kiểm tra lại giá trị pH rồi đem ghi phổ hấp thụ trong khoảng bước sóng 400 – 700 nm.

Kết quả khảo sát trong khoảng pH từ 3 đến 8 thu được ở Bảng 1 và biểu diễn trên Hình 2.

Bảng 1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự hình thành phức

pH	3	4	5	6	7	8
ACu-PAN ₂ ($\lambda=550$)	0,088	0,090	0,093	0,092	0,106	0,107
ACo-PAN ₂ ($\lambda=580$)	0,064	0,093	0,090	0,088	0,088	0,085
ANi-PAN ₂ ($\lambda=569$)	0,062	0,109	0,158	0,140	0,135	0,131



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến độ hấp thụ quang phức Cu-PAN₂, Co-PAN₂ và Ni-PAN₂.

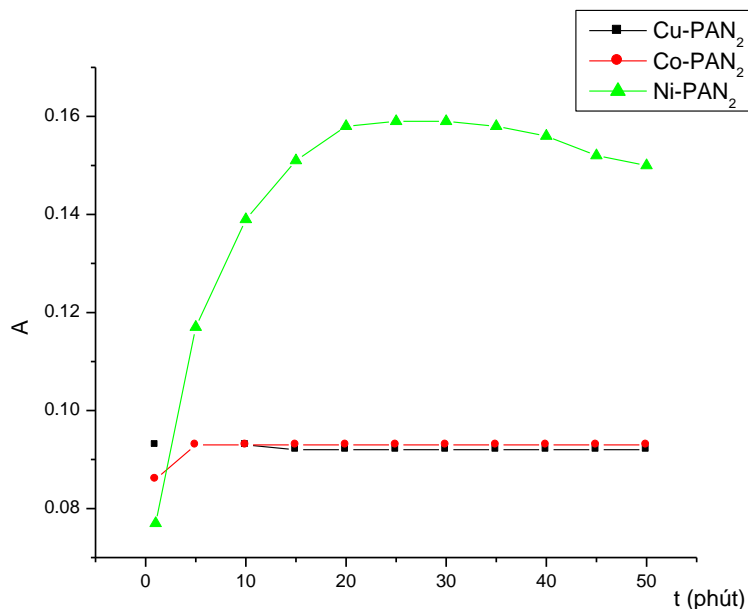
Hình 2, cho thấy độ hấp thụ quang của phức Cu – PAN₂ tăng khi pH tăng nhưng tăng không đáng kể, phức Ni – PAN₂ tăng sau đó giảm và đạt giá trị cực đại ở pH = 5 còn phức Co-PAN₂ thay đổi không đáng kể. Vì vậy, chúng tôi chọn pH = 5 cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Khảo sát sự ổn định của phức tạo thành theo thời gian

Tiến hành phản ứng tạo phức giữa Cu(II), Co(II), Ni(II) và PAN rồi đem ghi phổ hấp thụ trong khoảng bước sóng 400 – 700 nm. Kết quả thu được ở Bảng 2 và biểu diễn trên Hình 3.

Bảng 2. Kết quả khảo sát độ hấp thụ của các phức màu theo thời gian

Thời gian (phút)	ACu-PAN2 ($\lambda=550$)	ACo-PAN2 ($\lambda=580$)	ANi-PAN2 ($\lambda=569$)
1	0,093	0,086	0,077
5	0,093	0,093	0,117
10	0,093	0,093	0,139
15	0,092	0,093	0,151
20	0,092	0,093	0,158
25	0,092	0,093	0,159
30	0,092	0,093	0,159
35	0,092	0,093	0,158
40	0,092	0,093	0,156
45	0,092	0,093	0,152
50	0,092	0,093	0,150
60	0,092	0,093	0,149
80	0,092	0,093	0,146
100	0,092	0,093	0,142
120	0,092	0,093	0,140

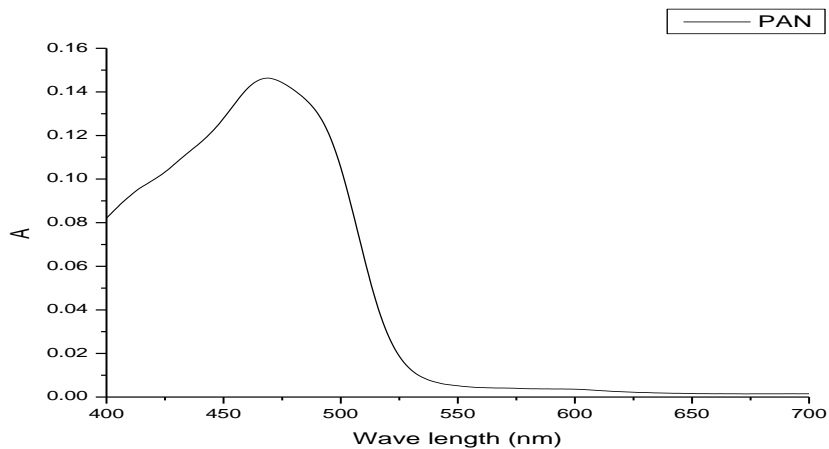


Hình 3. Khảo sát độ bền của các phức màu theo thời gian.

Từ Bảng 2 và Hình 3, cho thấy trong khoảng thời gian khảo sát 120 phút, độ hấp thụ quang của các phức màu Cu-PAN₂, Co-PAN₂ rất ổn định (phức bền), còn phức Ni-PAN₂ ổn định trong khoảng 20 đến 40 phút. Vì vậy tôi chọn khoảng thời gian quét phổ là sau 20 phút sau khi tạo phức

3.3. Phổ UV- Vis của thuốc thử PAN

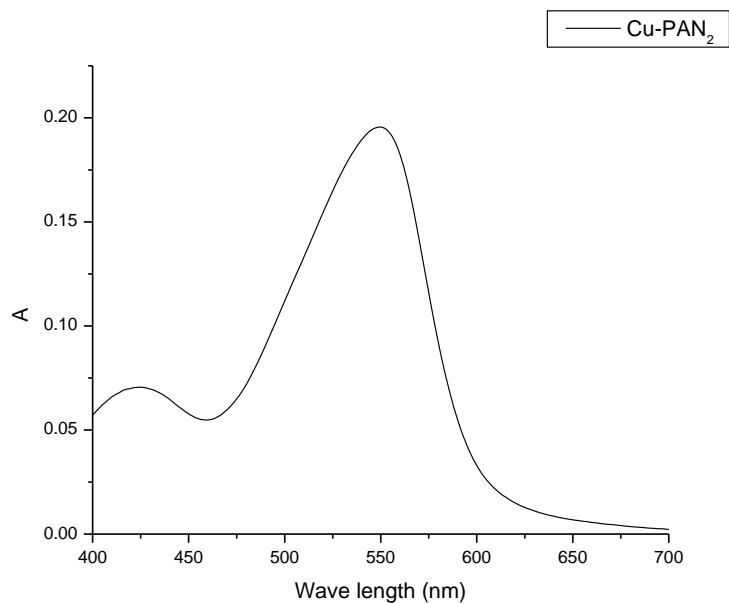
Tiến hành quét phổ của dung dịch thuốc thử PAN trong khoảng bước sóng 400-700 nm ta thu được phổ chuẩn của dung dịch PAN.



Hình 4. Phổ UV-Vis của thuốc thử PAN $1,00 \cdot 10^{-5}M$.

3.4. UV-Vis của phức Cu-PAN₂, Co-PAN₂, Ni-PAN₂

Tiến hành xác định phổ chuẩn của phức Cu-PAN_2 , Co-PAN_2 , Ni-PAN_2 bằng chương trình đã được lập trình sẵn là phochuan.exe [2] để tính phổ chuẩn của phức Cu-PAN_2 , Co-PAN_2 , Ni-PAN_2 khi biết chính xác lượng thuốc thử PAN dư



Hình 5. Phổ UV-Vis của phức Cu-PAN_2 $5,00 \cdot 10^{-6}\text{M}$.

3.5. Xác định Cu(II) , Co(II) và Ni(II) bằng phương pháp trắc quang- chemometric

Sau khi đã xác định được phổ chuẩn của thuốc thử PAN và phức của ion kim loại với PAN thì ta sẽ xác định được hàm lượng các chất có mặt trong hỗn hợp gồm phức của kim loại và thuốc thử dư bằng chương trình đã được lập sẵn là SIMULAN1.exe [1].

Bảng 3. Nồng độ của kim loại Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} và PAN dư

	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	$\text{PAN}_{\text{dư}}$
$C_{\text{pha chế}} (10^{-6}\text{M})$	5,00	5,00	5,00	10,00
$C_{\text{tìm thấy}} (10^{-6}\text{M})$	4,96	5,02	4,88	9,63
RE (%)	0,8	0,4	2,4	3,7

Từ Bảng 3 cho thấy: nồng độ kim loại Cu(II), Co(II) và Ni(II) xác định được bằng phương pháp trắc quang chemometric thông qua chương trình simulan1.exe nằm trong khoảng sai số cho phép. Kết quả trên là chấp nhận được.

3.6. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp

3.6.1. Độ lặp lại

Bảng 4. Kết quả tính RSD(%) khi xác định kim loại Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ và PAN dư

	C _{tim thấy} (10 ⁻⁶ M)			\bar{C}_P (10 ⁻⁶ M)	RSD (%)	RSD _H (%)
	Lần 1	Lần 2	Lần 3			
Cu ²⁺	5,00	4,96	4,93	4,96	0,71	12,57
Co ²⁺	5,15	4,95	4,97	5,02	2,19	12,55
Ni ²⁺	4,95	4,92	4,77	4,88	1,98	12,6
PAN _{dư}	9,45	10,04	9,4	9,63	3,7	11,39

Dựa vào kết quả tính RSD ta thấy giá trị RSD < 0.5 RSD_H nên kết quả đo có độ lặp lại tốt. Bên cạnh đó, sai số của phép đo nhỏ (bảng 3) nên ta có thể xác định được hỗn hợp chứa đồng thời ba ion kim loại Cu(II), Co(II) và Ni(II) bằng thuốc thử PAN thông qua chương trình SIMULAN1.exe

3.6.2. Khoảng tin cậy

Bảng 5. Khoảng tin cậy khi xác định kim loại Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ và PAN dư

Kim loại	\bar{x} (10 ⁻⁶ M)	ϵ	μ (10 ⁻⁶ M)
Cu ²⁺	4,96	0,09	4,87 – 5,05
Co ²⁺	5,02	0,28	4,74 – 5,5
Ni ²⁺	4,88	0,24	4,64 – 5,12
PAN	9,63	0,9	8,73 – 10,53

Qua Bảng 5 cho thấy: nồng độ của kim loại Cu(II), Co(II), Ni(II) khi xác định bằng phương pháp trắc quang chemometric nằm trong khoảng tin cậy. Kết quả đo là chấp nhận được.

4. KẾT LUẬN

1. Đã khảo sát và tìm được các điều kiện thích hợp để xác định Cu(II), Co(II), Ni(II) khi dùng dư thuốc thử PAN, trong đó phức của kim loại với PAN có phổ hấp thụ xen phổ với thuốc thử dư. Các điều kiện đó là:

- Môi trường đệm axetat có pH = 5.
- Thêm chất hoạt động bề mặt Tween 80 5%.
- Quét phổ trong khoảng bước sóng từ 400nm – 700nm.
- Thời gian quét phổ thích hợp là sau 20 phút kể từ lúc pha chế dung dịch màu.

2. Xác định được phổ chuẩn của thuốc thử PAN và các phức Cu-PAN₂, Co-PAN₂, Ni-PAN₂ bằng chương trình phochuan.exe khi cho thuốc thử dư so với kim loại.

3. Đã xác định được hàm lượng Cu(II), Co(II) và Ni(II) khi cho dư thuốc thử PAN bằng chương trình SIMULAN1.exe. Kết quả đo là ổn định và nằm trong khoảng sai số cho phép, có thể chấp nhận được.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Thúc Bình (2002), *Nghiên cứu phương pháp xác định đồng thời các chất có phổ hấp thụ xen phủ nhau sử dụng vi tính*, Luận án tiến sĩ Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội.
- [2] Trần Thúc Bình, Trần Tứ Hiếu (2008), *Nghiên cứu phương pháp xác định phổ chuẩn của phức kim loại có dùng thuốc thử dư khi phổ của thuốc thử xen phủ với phổ của phức với ion kim loại*, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 13(1), tr. 116-120.
- [3] Chu Đình Bình, Phạm Luận (2006), *Nghiên cứu phản ứng tạo phức chất giữa Co(II) và Ni(II) với thuốc thử PAN trong môi trường Mixen, đánh giá khả năng áp dụng vào phân tích đồng thời Co(II) và Ni(II)*, Tạp chí phân tích Hoá, Lý và Sinh học, 11(4).
- [4] Nguyễn Văn Đình (2010), *Nghiên cứu chiết- trắc quang sự tạo phức đaligan trong hệ: 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN2)-Fe(III)-SCN- và ứng dụng phân tích*, Luận văn Thạc sĩ, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên.
- [5] A. Gallardo Melgarejo, A. Gallardo Céspedes, J. M. Canopavon (1989), *Simultaneous determination of Nickel, Zinc and Copper by second-derivative spectrophotometry using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as reagent*, Analyst, Vol.114, pp. 109-111.
- [6] G. A. Shar, G. A. Soomro (2004), *Spectrophotometric determination of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in micellar medium*, The nucleus, 41 (1-4), pp. 77-82.
- [7] J. Ghasemi, Sh. Ahmadi, K. Torkestani (2003), *Simultaneous determination of copper, nickel, cobalt and zinc using zincon as a metallochromic indicator with partial least squares*, Analytica Chimica Acta, Volume 487, Issue 2, pp. 181-188.
- [8] Habibollah Eskandari, Ali Ghanhari Saghseloo, Mansour Arab Chamjangali (2006), *First- and second- derivative spectrophotometry for simultaneous determination of copper and cobalt by 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in Tween 80 micellar solutions*, Turk. J. Chem, 30, pp. 49-63.

