

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO LIÊN HỢP ION CỦA VONFRAM(VI) VỚI THUỐC THỬ METYL TÍM 2B (M2B) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC-AXETON BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT- TRẮC QUANG VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG VÀO PHÂN TÍCH

Đến Tòa soạn 8-02-2008

LÂM NGỌC THỤ, LÂM NGỌC THIÊM, VI ANH TUẤN
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

ABSTRACT

The interaction of tungsten(VI) with M2B has been investigated in acetone-aqueous medium. The complex has been examined by solvent extraction-spectrophotometry method. In optimum conditions (pH 3; 30% (v/v) acetone) the ion-association complex of tungsten(VI) with M2B was formed with ratio 2:1, and it was extracted quantitatively one time with 5 mL toluene. In organic phase, the complex has maximum absorption at 591 nm, and stable at least 2 hours after extraction. The complex is formed completely when concentration of M2B is three times of that of tungsten(VI). Concentration of molybdenum(VI) up to 200 times of that of tungsten(VI) did not interfere. The results have shown that absorbance of the complex obeys Beer's law in a rather large range. Therefore, the complex could be used for micro determination of tungsten(VI) in steel.

I - MỞ ĐẦU

Vonfram là nguyên tố có vai trò quan trọng trong công nghiệp, nông nghiệp cũng như trong đời sống hàng ngày [1]. Vì vậy việc tìm kiếm phương pháp cho phép phân tích nhanh và đủ chính xác hàm lượng của nguyên tố này có ý nghĩa thực tiễn cao. Do tính chất hoá học của molipden và vonfam có nhiều điểm giống nhau nên molipden gây ảnh hưởng rất lớn đến hầu hết các phương pháp trắc quang phân tích vonfam [2 - 6]. Như vậy việc phân tích vi lượng vonfam trong lượng lớn molipden là nhiệm vụ phức tạp của hoá phân tích. Đã có vài công trình sử dụng bazơ màu hữu cơ để tạo liên hợp ion phức vụ định lượng vonfam bằng phương pháp trắc quang. Trong các công trình [7, 8] liên hợp ion được tạo thành giữa bazơ màu hữu cơ với một phức của vonfam chứ không phải trực tiếp với vonfam. Tuy nhiên qua tham khảo các tài liệu

đã được công bố, chúng tôi chưa thấy có công trình nào nghiên cứu sự tạo liên hợp ion trực tiếp giữa W(VI) với các bazơ màu hữu cơ. Việc tìm ra điều kiện để cho W(VI) tạo liên hợp ion trực tiếp với các bazơ màu hữu cơ và ứng dụng phức này vào phân tích sẽ có nhiều ưu điểm: (i) không phải khử W(VI) thành W(V) như trong phương pháp thioxianat hoặc dithiol, (ii) không phải thêm phối tử để tạo nội phức như trong các công trình [7, 8]. Qua khảo sát bước đầu chúng tôi thấy rằng trong môi trường nước, liên hợp ion giữa W(VI) với thuốc thử M2B được tạo thành không đáng kể, do đó chúng tôi tiếp tục khảo sát trong môi trường hỗn hợp nước- hữu cơ. Sau khi nghiên cứu với rất nhiều hệ dung môi khác nhau chúng tôi đã tìm được hệ dung môi thích hợp là nước-axeton. Trong môi trường hỗn hợp nước-axeton, trong khi W(VI) tạo liên hợp ion với M2B rất tốt thì Mo(VI) tạo phức không đáng kể. Điều này mở ra một hướng mới

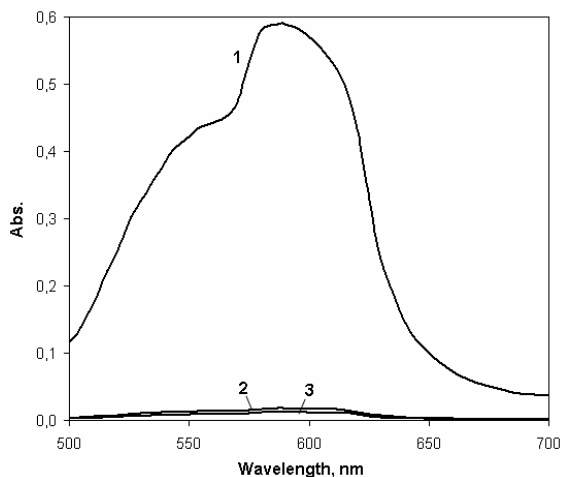
cho phép phân tích W(VI) khi có lượng lớn Mo(VI).

II - THỰC NGHIỆM

Dung dịch W(VI) được điều chế từ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất 2 lần. Dung dịch M2B được pha chế từ thuốc thử tinh khiết ($\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{Cl}$) trong nước cất 2 lần. Các hoá chất sử dụng đều thuộc loại hoá chất tinh khiết phân tích.

Phổ hấp thụ và độ hấp thụ quang của các dung dịch được ghi trên máy UV1650PC của hãng Shimadzu (Nhật Bản). Các giá trị pH được kiểm tra trên máy đo pH Metrohm 692 pH/ion meter.

Các dung dịch phức được chuẩn bị trong bình định mức 25,0 mL với hàm lượng axeton và pH thích hợp và được chiết bằng 5 mL toluen trong phễu chiết 60 mL. Dung dịch so sánh



Hình 1: Phổ hấp thụ của thuốc thử M2B và các phức trong toluen (pH 3, 30% (v/v) axeton)

1. Dung dịch W(VI) $1,00 \cdot 10^{-5}$ M và M2B $0,50 \cdot 10^{-5}$ M
2. Dung dịch Mo(VI) $1,00 \cdot 10^{-5}$ M và M2B $0,50 \cdot 10^{-5}$ M
3. Dung dịch M2B $0,50 \cdot 10^{-5}$ M

2. Ảnh hưởng của hàm lượng axeton đến sự tạo phức

Kết quả thí nghiệm được dẫn ra dưới dạng đồ thị trên hình 2 cho thấy phức W(VI)-M2B được tạo thành tốt nhất trong khoảng 20 - 40%

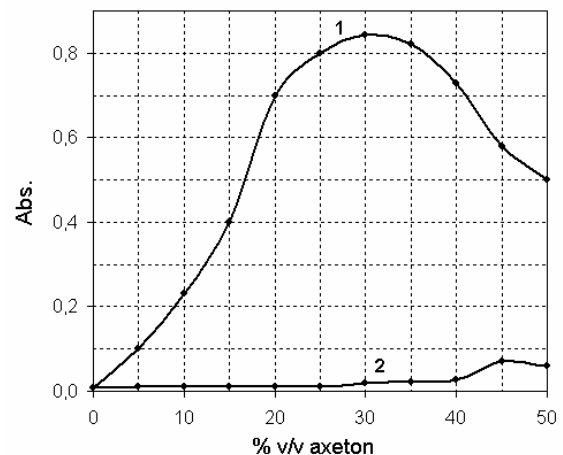
680

được chuẩn bị và chiết giống dung dịch phức chỉ khác là thay thế tích dung dịch W(VI) bằng nước cất tương ứng.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Phổ của thuốc thử và phổ của phức

Kết quả thực nghiệm trong hình 1 chỉ rõ thuốc thử và các phức có cùng cực đại hấp thụ tại bước sóng 591 nm. Kết quả cũng cho thấy W(VI) tạo liên hợp ion với M2B rất tốt trong khi Mo(VI) tạo phức không đáng kể. Điều này mở ra một hướng mới, cho phép phân tích W trong lượng lớn Mo mà không cần phải tách nguyên tố này trước khi xác định. Tại bước sóng 591 nm sự chênh lệch về độ hấp thụ quang của phức và thuốc thử là lớn nhất. Vì vậy chúng tôi quyết định chọn bước sóng 591 nm để đo độ hấp thụ quang của dung dịch trong những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 2: Ảnh hưởng của hàm lượng axeton đến quá trình tạo liên hợp ion của W(VI) và Mo(VI) với thuốc thử M2B (pH 3)

1. Dung dịch W(VI) $1,00 \cdot 10^{-5}$ M và M2B $0,50 \cdot 10^{-5}$ M
2. Dung dịch Mo(VI) $1,00 \cdot 10^{-5}$ M và M2B $0,50 \cdot 10^{-5}$ M

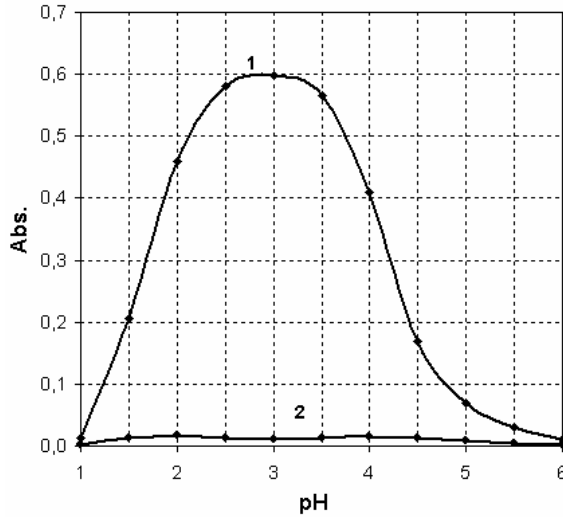
axeton về thể tích. Do đó những nghiên cứu tiếp theo sẽ được thực hiện trong dung dịch có 30% (v/v) axeton.

3. Ảnh hưởng của pH đến sự tạo phức

Kết quả thí nghiệm được dẫn ra dưới dạng

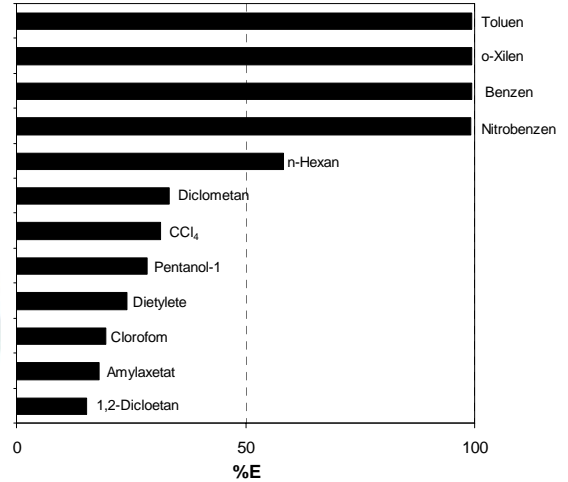
đồ thị trên hình 3 cho thấy phức W(VI)-M2B được tạo thành tốt nhất trong điều kiện pH = 2-4. Do đó trong những nghiên cứu tiếp theo sẽ

được thực hiện trong dung dịch có pH = 3 và 30% (v/v) axeton.



Hình 3: Ảnh hưởng của pH đến sự tạo liên hợp ion (30% (v/v) axeton)

1. Dung dịch W(VI) $1,00 \cdot 10^{-5}$ M và M2B $0,50 \cdot 10^{-5}$ M
2. Dung dịch Mo(VI) $1,00 \cdot 10^{-5}$ M và M2B $0,50 \cdot 10^{-5}$ M



Hình 4: %E phụ thuộc vào dung môi chiết

4. Khảo sát độ bền màu của phức theo thời gian

Kết quả thực nghiệm cho thấy độ hấp thụ quang của liên hợp ion W(VI)-M2B ổn định ít nhất là 2 giờ sau khi chiết. Như vậy độ bền của phức đủ để nghiên cứu phức này bằng phương pháp chiết-trắc quang.

5. Khảo sát thời gian đạt cân bằng của quá trình chiết liên hợp ion

Kết quả thực nghiệm cho thấy độ hấp thụ quang của phức W(VI)-M2B đạt cực đại và không đổi sau khi lắc phễu chiết trên máy lắc tự động 2 phút. Như vậy quá trình chiết đạt cân bằng tương đối nhanh, điều này cho phép rút ngắn thời gian của quá trình phân tích.

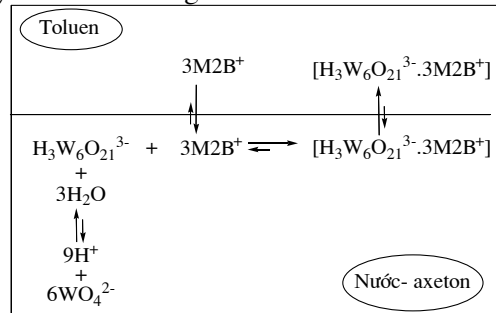
6. Khảo sát ảnh hưởng của lực ion đến quá trình chiết liên hợp ion

Lực ion của dung dịch có ảnh hưởng rất lớn tới tỉ số phân bố cũng như hiệu suất của quá trình chiết [9]. Chúng tôi thay đổi lực ion của dung dịch bằng cách thêm NaCl ở các nồng độ khác nhau. Kết quả thực nghiệm thu được cho

thấy khi nồng độ dung dịch NaCl tăng (lực ion tăng) từ 0 đến 0,01 M thì độ hấp thụ quang của dung dịch không đổi. Tuy nhiên khi nồng độ NaCl lớn hơn 0,01 M thì độ hấp thụ quang giảm mạnh; điều này phù hợp với nhận định phức tạo thành là liên hợp ion và các ion liên kết với nhau bằng lực hút tĩnh điện.

7. Xác định thành phần của phức

Thành phần của phức W(VI)-M2B được xác định theo phương pháp đồng phân tử gam và phương pháp biến đổi liên tục một thành phần. Kết quả cho thấy phức có thành phần W(VI): M2B là 2: 1. Như vậy trong quá trình chiết hệ xảy ra các cân bằng sau:



8. Khảo sát ảnh hưởng của lượng thuốc thử dư

Kết quả thực nghiệm cho thấy phức W(VI)-M2B được tạo thành hoàn toàn khi lượng thuốc thử dư 3 lần so với tỉ lệ hợp thức. Vì vậy chúng tôi quyết định lấy lượng thuốc thử dư 3 lần để tiến hành các bước khảo sát tiếp theo.

9. Xác định hiệu suất chiết và hằng số chiết của quá trình chiết phức

Kết quả thực nghiệm xác định hiệu suất chiết cho thấy vonfram bị chiết gần như hoàn toàn sau một lần chiết bằng 5,0 mL toluen ($E\% = 99,6\%$; $K_{ch} = 1,76 \cdot 10^{14}$); Do đó trong các nghiên cứu tiếp theo chúng tôi tiến hành chiết các dung dịch W(VI) một lần bằng 5,0 mL toluen.

10. Ảnh hưởng của dung môi chiết

Kết quả thực nghiệm biểu diễn trên hình 4 cho thấy các dung môi cho hiệu suất chiết tốt nhất là toluen, o-xilen, benzen và nitrobenzen. Các dung môi n-hexan, diclometan, clorofom, tetraclocacbon, amyl axetat, dietylete và 1,2-dicloetan đều có hiệu suất chiết nhỏ hơn 60% do đó không thỏa mãn yêu cầu sử dụng trong phân tích. Chúng tôi quyết định sử dụng dung môi toluen làm dung môi chiết trong các nghiên cứu tiếp theo do đây là dung môi ít độc hơn so với benzen và nitrobenzen và dễ kiếm hơn dung môi o-xilen. Bên cạnh đó sự phân tách pha giữa nước và toluen cũng xảy ra khá nhanh và thuốc thử tự do không bị chiết vào dung môi này.

11. Khảo sát khoảng tuân theo định luật Beer

Kết quả thực nghiệm cho thấy sự hấp thụ

quang của phức màu tuân theo định luật Beer trong khoảng nồng độ W(VI) từ 0,2 đến 1,8 mg/L ($r = 0,9998$). Kết quả này khẳng định rằng có thể sử dụng phức W(VI)-M2B để xác định vi lượng W(VI) trong mẫu thực tế. Ngoài ra chúng tôi cũng đã tính được hệ số hấp thụ mol $\epsilon = 7,10 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ và giới hạn định lượng, $LOQ = 0,09 \mu\text{g}/\text{mL}$. Như vậy phương pháp do chúng tôi đề xuất có giới hạn định lượng nhỏ hơn so với của các phương pháp trắc quang thường sử dụng trước đây để xác định vonfram.

12. Khảo sát ảnh hưởng của ion cản

Kết quả cho thấy các ion kim loại kiềm, các ion kim loại kiềm thổ, các ion kim loại hóa trị II, một số ion kim loại hóa trị III (Al^{3+} , Cr^{3+}) và một số anion thường gặp trong các mẫu thực tế không gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Các ion gây ảnh hưởng nhiều nhất là Fe^{3+} , Bi^{3+} , I^- , VO_3^- , MnO_4^- , SiO_4^{2-} , AsO_4^{3-} và PO_4^{3-} . Phương pháp đề xuất cho phép phân tích vonfram khi có mặt molipden với lượng gấp 200 lần mà không gây ảnh hưởng. Như vậy phương pháp chúng tôi đề xuất có độ chọn lọc cao hơn so với các phương pháp trắc quang thường sử dụng trước đây để xác định vonfram.

13. Xác định W(VI) trong một số mẫu thép

Xác định hàm lượng vonfram trong mẫu thép chuẩn

Để đánh giá độ đúng và độ lặp lại của phương pháp, chúng tôi tiến hành phân tích vonfram trong một số mẫu thép chuẩn. Mẫu chuẩn chúng tôi sử dụng là những mẫu thép có kí hiệu là M33, M35 và M42. Thành phần của các mẫu chuẩn được ghi trong bảng 1.

Bảng 1: Thành phần % khối lượng các nguyên tố của các mẫu chuẩn

Mẫu chuẩn	C	Cr	Fe	Mo	W	V	Co
M33	0,90	4,00	76,10	9,50	0,35	1,15	8,00
M35	0,80	4,00	77,20	5,00	6,00	2,00	5,00
M42	1,10	3,75	76,00	8,50	1,50	1,15	8,00

Các kết quả thu được sau khi xử lý theo phương pháp thống kê được chúng tôi ghi tóm tắt trong bảng 2. Kết quả thực nghiệm thu được cho thấy mặc dù mẫu có thành phần tương đối phức tạp, đặc biệt có cả các nguyên tố thường gây ảnh

hưởng như molipden, sắt và crom nhưng phương pháp phân tích chúng tôi đề xuất vẫn có sai số tương đối nhỏ hơn 1% và độ lệch chuẩn tương đối, %RSD, nhỏ hơn 2%. Như vậy phương pháp đề xuất có độ đúng và độ lặp lại cao.

Bảng 2: Kết quả phân tích vonfram trong 3 mẫu chuẩn ($\bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}$, P = 95%, n = 5; t = 2,78)

Mẫu chuẩn	W _{thực} (% m/m)	W _{tim thấy} * (% m/m)	%ε _r	%RSD
M33	0,35	0,348 ± 0,005	-0,57 %	1,16%
M35	6,00	5,96 ± 0,08	-0,67 %	1,08 %
M42	1,50	1,51 ± 0,03	+0,67 %	1,43 %

Xác định hàm lượng vonfram trong mẫu thực tế

Các mẫu phân tích được chúng tôi kí hiệu như sau: **MHK 1** (thành phần: As < 0,01%; Bi < 0,05 %; CaO < 1,5%; Cu < 0,015%; Pb < 0,15%; Mo > 53%; P < 0,01%; K < 38,7%; SiO₂ < 6,5%; W < 0,3%); **MHK 2** (thành phần: C 0,5 ÷ 2,5%; Cr 20,5 ÷ 23,0%; Co 0,5 ÷ 2,5%; Fe 17 ÷ 20%; Mn < 1%; Mo 8 ÷ 10%; Ni < 45%; P < 0,04%; Si < 1%; S < 0,03%; W: 0,2 ÷ 1,0%) và **MHK 3** (thành phần: Al + Ti < 0,5%; C < 0,08%; Cr < 7%; Co < 0,2%; Cu < 0,35%; Fe < 5%; Mn < 0,8%; Mo < 16%; Ni < 71%; Si < 1%; W < 0,5%). Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng vonfram trong các mẫu lần lượt là 0,217±0,006%; 0,316±0,007% và 0,125±0,004%.

Để đánh giá hiệu suất thu hồi chúng tôi thêm vào các mẫu phân tích những lượng vonfram xác định và tiến hành các thí nghiệm như trên. Lượng vonfram thêm vào được tính từ tổng lượng vonfram xác định được trừ đi lượng vonfram có sẵn trong mẫu ban đầu. Các kết quả cho thấy hiệu suất thu hồi khi tiến hành phân tích các mẫu đều lớn hơn 97%. Các kết quả thu được ở trên khẳng định rằng có thể sử dụng phương pháp đề xuất để xác định hàm lượng vonfram trong các mẫu hợp kim với kết quả đáng tin cậy.

IV- KẾT LUẬN

1. Trong hệ dung môi hỗn hợp nước-axeton, W(VI) tạo liên hợp ion với M2B rất tốt trong khi Mo(VI) tạo phức không đáng kể.
2. Liên hợp ion giữa W(VI) với M2B được tạo thành tốt nhất trong điều kiện pH = 3 và 30% (v/v) axeton.
3. Đã thiết lập được các điều kiện tối ưu để sử dụng liên hợp ion vào mục đích phân tích như

lượng ion, dung môi chiết, lượng thuốc thử sử dụng.

4. Đã xác định được một số tính chất đặc trưng của phức như λ_{max}, ε_{max}, thành phần phức, độ bền của phức theo thời gian, thời gian đạt cân bằng chiết, hiệu suất chiết và hằng số chiết.

5. Đã xác định được các đặc trưng phân tích như LOQ, khoảng tuyến tính, hệ số hấp thụ mol của phức.

6. Đã khảo sát ảnh hưởng của các ion thường gặp trong các mẫu thực tế. Kết quả cho thấy hầu hết các ion không gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Lượng molipden gấp 200 lần lượng vonfram mới gây ảnh hưởng.

7. Các kết quả xác định hàm lượng W(VI) trong mẫu thép chuẩn và trong các mẫu thực tế khẳng định có thể sử dụng phương pháp chúng tôi đề nghị để xác định hàm lượng W với kết quả đáng tin cậy.

Tóm lại phương pháp đề xuất có các ưu điểm: sử dụng các thiết bị rẻ tiền, hóa chất sẵn có, thực hiện đơn giản, có độ nhạy, độ chọn lọc, độ lặp lại và độ chính xác cao. Phương pháp đã khắc phục được nhược điểm của các phương pháp trắc quang phân tích vonfram trước đây như không phải khử W(VI) thành W(V), không cần thêm phối tử để tạo hợp chất nội phức, không phải tách Mo trước khi xác định.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ITIA (International Tungsten Industry Association), www.itia.org.uk (2007).
2. H. E. Affsprung and J. W. Murphy. Analytica Chimica Acta, Vol. 30, 501 - 508 (1999).
3. Ana P. G. Gervasio and Elias A. G. Zagatto. Talanta, Vol. 69 (4), 927 - 931 (2006).
4. Peter L. H., Petra van't Slot and Wilfred R.

- Hagen. *Analytical Biochemistry*, Vol. 297, 71 - 78 (2001).
5. S. Mustafa, and D. Mehmet. *Talanta*, Vol. 42 (10), 1513 - 1517 (1999).
6. L. P. Tsiganok, A. B. Vishnikin and E. G. Koltsova. *Talanta*, Vol. 65 (1), 267 - 270 (2005).
7. M. S. Pathania, H. N. Sheikh, and B. L. Kalsotra. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 30, 44 - 48 (2006).
8. V. D. Lekova¹, K. B. Gavazov and A. N. Dimitrov. *Chemistry and Materials Science*, Vol. 60 (4), 283 - 287 (2006).
9. D. B. Gomis, E. F. Alonso and P. A. Abrodo. *Polyhedron*, Vol. 8 (23), 2797 - 2801 (1999).

Liên hệ: **Vi Anh Tuấn**

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Đại học Quốc gia Hà Nội.
19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội.