

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC CỦA Fe(III) VỚI 4-(3-METYL-2-PYRIDYLAZO) REZOCXIN BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG

*Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Minh Đạo, Nguyễn Hữu Hiền
Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế*

TÓM TẮT

Sự tạo phức giữa Fe(III) với 4-(3-metyl-2-pyridylazo)rezocxin (3-Me-PAR) đã được nghiên cứu bằng phương pháp trắc quang. Phức màu Fe(III)-(3-Me-PAR) có tỉ lệ là 1:2 với pH tối ưu từ 8,28 đến 10,20 và có một cực đại hấp thụ ở bước sóng 498 nm trong khi đó 3-Me-PAR hấp thụ ở 418 nm. Phức bền theo thời gian, tuân theo định luật Beer trong một giới hạn rộng. Có thể sử dụng phức Fe(III) (3-Me-PAR) để xác định vi lượng sắt trong nhiều đối tượng.

1. Mở đầu

Thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo)rezocxin (**3-Me-PAR**) là thuốc thử hữu cơ được Tritribabin tổng hợp năm 1918 và được dùng để nghiên cứu tạo phức màu với một số ion kim loại như: Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II)[8]. Sắt là một nguyên tố kim loại chuyển tiếp, rất dễ tạo phức với nhiều thuốc thử hữu cơ như: 1- (2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN), trioxiazobenzen (TOAB), xylen da cam (XO)...[1; 2; 3, 4]. Sắt và hợp chất của nó đóng một vai trò rất quan trọng trong đời sống, sinh hoạt của con người. Vì vậy, việc xác định sắt trong các đối tượng đang được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước. Trong công trình này, chúng tôi thông báo kết quả nghiên cứu sự tạo phức giữa Fe(III) với 3-Me-PAR bằng phương pháp trắc quang và thăm dò khả năng sử dụng phức tạo thành để phân tích hàm lượng sắt.

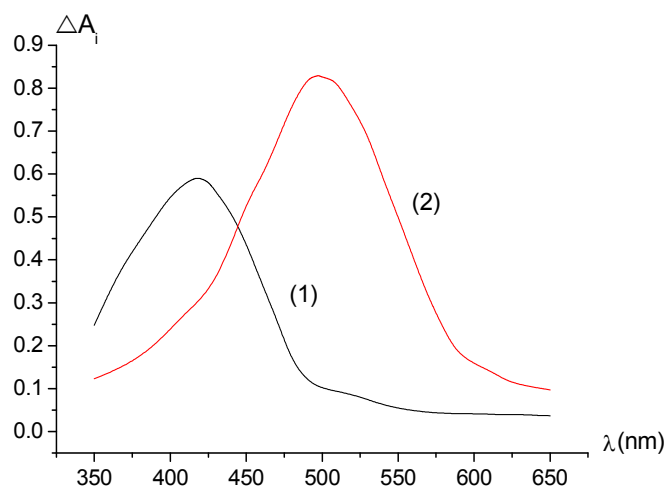
2. Phần thực nghiệm

Dung dịch Fe(III) được chuẩn bị từ Fe(NO₃)₃ pha trong nước cất với sự có mặt của HNO₃. Nồng độ của dung dịch Fe(III) được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon với chỉ thị là axit sunfosalixilic. Các dung dịch loãng hơn của Fe(III) được pha chế từ dung dịch gốc. Dung dịch 3-Me-PAR được pha chế từ 4-(3-metyl-2-pyridylazo)rezocxin bằng cách cân một lượng chính xác trên cân phân tích sau đó hoà tan bằng nước cất và định mức đến vạch. Các dung dịch loãng hơn được pha chế từ dung dịch gốc. Các hoá chất khác được pha chế từ hoá chất tinh khiết phân tích. pH của dung dịch được đo trên máy đo pH HQ 40D của hãng HACH (Mỹ). Mật độ quang của dung dịch được đo trên máy DR 5000 của hãng HACH (Mỹ).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hiệu ứng tạo phức trong hệ $Fe(III) - (3-Me-PAR)$

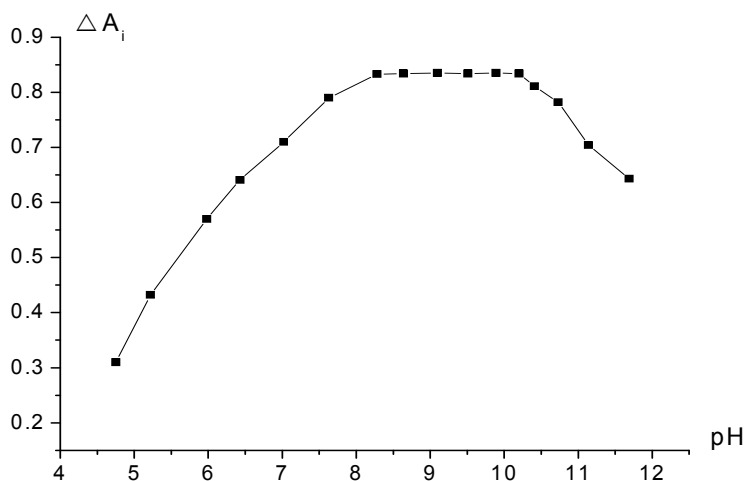
Phổ hấp thụ electron của dung dịch thuốc thử 3-Me-PAR và dung dịch phức $Fe(III) - (3-Me-PAR)$ ở $pH = 9,0$ với $C_{Fe(III)} = 2.10^{-5}M$, $C_{3-Me-PAR} = 4.10^{-5} M$ được biểu diễn trên hình 1. Qua hình 1 cho thấy, dung dịch 3-Me-PAR có mật độ quang cực đại $\Delta A = 0,590$ tại $\lambda_{max} = 418$ nm, khi tạo phức với $Fe(III)$ sự hấp thụ của dung dịch màu chuyển về sóng dài hơn và λ_{max} của dung dịch phức là 498 nm ứng với $\Delta A = 0,829$. Với sự chuyển λ_{max} về sóng dài và sự tăng giá trị mật độ quang (ΔA) chứng tỏ có sự tạo phức đơn phối tử giữa $Fe(III)$ với 3-Me-PAR. Giá trị $\lambda = 498$ nm được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 1. Phổ hấp thụ electron của dung dịch 3- Me-PAR (1) và dung dịch phức $Fe(III)-(3-Me-PAR)$ (2)

3.2. Sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào thời gian và pH

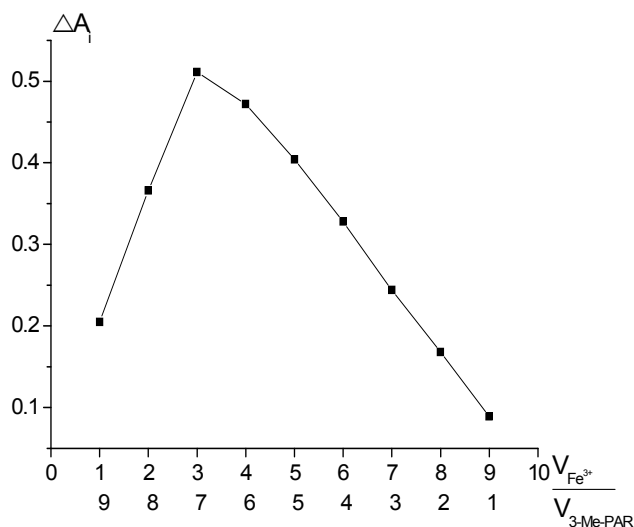
Kết quả sự phụ thuộc mật độ quang của phức $Fe(III) - (3-Me-PAR)$ vào thời gian cho thấy phức ổn định sau 10 phút pha chế và bền theo thời gian. Sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào pH được thể hiện trên hình 2, cho thấy khoảng pH tối ưu cho sự tạo phức từ 8,28 - 10,20. Trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi thực hiện ở $pH = 9,0$ và đo sau 10 phút pha chế.



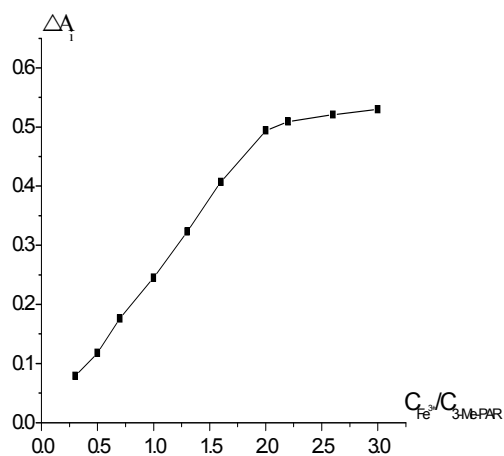
Hình 2. Sự phụ thuộc mật độ quang của phức vào pH

3.3. Xác định thành phần phức Fe(III) – 3-Me-PAR

Kết quả xác định thành phần phức bằng phương pháp hệ đồng phân tử gam được biểu diễn trên hình 3, bằng phương pháp tỉ số mol trên hình 4. Qua 2 hình trên cho thấy, tỷ lệ Fe(III):(3-Me-PAR) = 1:2. Bằng phương pháp Staric-Bacbanen [5] cho kết quả phức là đơn nhân. Như vậy, ở điều kiện đã chọn, kết quả cho thấy: phức Fe(III)-(3-Me-PAR) có tỷ lệ tạo phức là 1:2 và là đơn nhân.



Hình 3. Xác định thành phần phức theo phương pháp hệ đồng phân tử gam



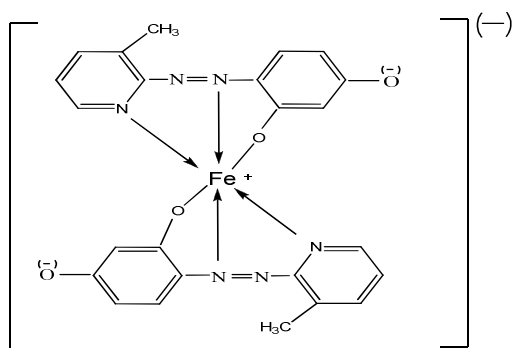
Hình 4. Xác định thành phần phức theo phương pháp tỉ số mol

3.4. Nghiên cứu cơ chế tạo phức và xác định các trị số ϵ , β , k_p

Cơ chế tạo phức trong hệ Fe(III) – (3-Me-PAR) được nghiên cứu theo [6], kết quả cho thấy ion kim loại đi vào phức dạng Fe^{3+} , thuốc thử 3-Me-PAR đi vào phức dạng R^{2-} . Phương trình phản ứng tạo phức có thể viết :



Vậy công thức của phức là: FeR_2^- , ứng với công thức cấu tạo là:



Kết quả tính β , k_p của phức được ghi ở bảng 1, sau khi xử lý thống kê theo [7] ta được $lgk_p = 9,29 \pm 0,29$; $lg\beta = 31,40 \pm 0,46$.

Bảng 1. Kết quả tính lgk_p và $lg\beta$ của phức FeR_2^-

| pH | $C_K \cdot 10^5$ | $[Fe^{3+}]$ | $[R^{2-}]$ | $[HR^-] \cdot 10^6$ | lgk_p | $lg\beta$ |
|------|------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------|-----------|
| 4,75 | 0,74 | $4,24 \cdot 10^{-14}$ | $2,04 \cdot 10^{-12}$ | 4,35 | 9,46 | 31,62 |
| 5,22 | 1,01 | $1,31 \cdot 10^{-15}$ | $9,84 \cdot 10^{-12}$ | 8,59 | 9,57 | 31,89 |
| 5,98 | 1,37 | $4,37 \cdot 10^{-17}$ | $1,74 \cdot 10^{-10}$ | 16,30 | 9,11 | 31,01 |
| 6,43 | 1,54 | $1,42 \cdot 10^{-18}$ | $8,27 \cdot 10^{-10}$ | 27,40 | 9,30 | 31,20 |
| 7,02 | 1,70 | $1,57 \cdot 10^{-19}$ | $2,40 \cdot 10^{-9}$ | 31,40 | 9,00 | 31,27 |

3.5. Phương trình đường chuẩn và xác định hệ số hấp thụ phân tử gam

Hệ số hấp thụ phân tử gam của phức được xác định theo phương pháp Komar [6], kết quả thu được $\epsilon_{\text{FeR}_2^-} = (4,2 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ l.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Phương trình đường chuẩn có dạng:

$$\Delta A_i = 4,18 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{Fe(III)}} - 0,01; \text{ với } C \text{ là nồng độ mol/l.}$$

Khoảng nồng độ phức Fe(III)- (3-Me-PAR) tuân theo định luật Beer là $(0,5 \div 4,0) \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

4. Kết luận

Qua nghiên cứu sự tạo phức giữa Fe(III) với thuốc thử 4-(3-Metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp trắc quang, chúng tôi rút ra một số kết luận sau:

1. Phức đơn phối tử Fe(III)-(3-Me-PAR) có cực đại hấp thụ ở bước sóng $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$, $\text{pH}_{\text{tối ưu}} = (8,28 \div 10,20)$, phức hình thành sau 10 phút pha chế và ổn định về sau. Bằng các phương pháp khác nhau đã xác định được thành phần phức Fe(III)-(3-Me-PAR) có tỷ lệ Fe(III): 3-Me-PAR = 1 : 2 và là phức đơn nhân.

2. Đã nghiên cứu cơ chế tạo phức đơn phối tử, kết quả cho thấy: ion kim loại đi vào phức dưới dạng Fe^{3+} còn thuốc thử 3-Me-PAR đi vào phức dưới dạng R^{2-} và phương trình tạo phức như sau: $\text{Fe}^{3+} + 2\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{FeR}_2^- + 2\text{H}^+$

3. Đã xác định được: $\lg k_p = 9,29 \pm 0,29$; $\lg \beta = 31,40 \pm 0,46$; $\epsilon = (4,2 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ l.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; phương trình đường chuẩn có dạng: $\Delta A_i = 4,18 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{Fe(III)}} - 0,01$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lâm Ngọc Thụ, Nguyễn Phạm Hà, Lê Thị Vinh. *Nghiên cứu sự tạo phức của Fe(III) với PAN trong dung dịch nước và ứng dụng*. Tạp chí Hóa học, tập 38, số 4, (2000), 6-9.
2. Lâm Ngọc Thụ, Nguyễn Phạm Hà, Lê Thị Vinh. *Nghiên cứu cơ chế tạo phức giữa Fe(III) với PAN trong dung dịch nước axeton*. Tạp chí Hóa học, tập 40, số 3, (2002), 20 - 23.
3. Lâm Ngọc Thụ, Ngô Văn Tứ. *Nghiên cứu sự tạo phức của Fe(III) với trioxiazobenzen trong môi trường kiềm*. Tạp chí Hoá học, T.31, số 1, (1993), 15-18.
4. Nguyễn Đình Luyện, Phan Trung Cang. *Nghiên cứu sự tạo phức của Fe(III) với Xylen da cam bằng phương pháp trắc quang*, Tạp chí Khoa học & Giáo dục, Trường ĐHQG Huế, số 01, (2007), 35-39.
5. Hồ Viết Quý. *Các phương pháp phân tích quang học trong hoá học*, NXB ĐHQG Hà Nội, 1999.

6. Hồ Việt Quý. *Phức chất trong hoá học*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2000.
7. Doerffel. *Thống kê trong hóa học phân tích*, NXB Đại học và Trung học chuyên nghiệp, Hà Nội, (1983).
8. Bottomley F, Geary W.J. *Steric Hindrance effects in the use of heterocyclic azodyestuffs as spectrophotometric reagents*”, Pergamon Press Ltd, Vol 14, (1967), 537-542

STUDY ON THE COMPLEXATION OF Fe(III) WITH 4-(3-METHYL-2-PYRIDYLAZO) RESORCINOL BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

*Nguyen Dinh Luyen, Nguyen Minh Dao, Nguyen Huu Hien
College of Pedagogy, Hue University*

SUMMARY

The complexation of Fe(III) with 4-(3-methyl-2-pyridylazo)resorcinol (3-Me-PAR) has been investigated by spectrophotometric method. The coloured Fe(III)-(3-Me-PAR) complex, with the composition of 1:2, is formed most favourably at the pH value of 8,28 – 10,20 and has an absorption maximum at 498 nm whereas that of 3-Me-PAR is at 418 nm. It was shown that the complex of Fe(III) – (3-Me-PAR) is stable with time in accordance with the Beer Law in a rather large limit interval, which could, therefore, be utilized for microdetermination of Fe from different resources.