

XÁC ĐỊNH NHIỆM KIỆN TỐI ỒU CỦA PHẢN ỨNG TẠO PHỨC GIỮA 4-(2-PIRINYLAZO)RESOXINOL (PAR) VỚI Cu(II) BẢNG KẾ HOẠCH THỰC NGHIỆM CỠ TRÒ

Nguyễn Huệ^{*}, Hoàng Ninh Dũng[†]

1. MỞ ĐẦU

Việc tìm nhiệm kiện tối ồu cho một quá trình hoá học nói chung, cũng như của phản ứng tạo phức nói riêng, thực chất là giải quyết bài toán cực trị bằng thực nghiệm. Theo phương pháp truyền thống : lần lượt thay đổi từng yếu tố trong khi giữ nguyên các yếu tố còn lại. Do vậy, phương pháp chæ cho phép tìm kiếm số phức thuộc giữa chæ tiêu nhằm giảm bớt các yếu tố ảnh hưởng một cách riêng biệt. Từ những năm 20 của thế kỷ trước, Fisher đã đặt nền móng cho phương pháp kế hoạch thực nghiệm : thay đổi đồng thời một số (hoặc tất cả) các thông số theo một chiến lược thực nghiệm nào đó lựa chọn.

Ở Việt Nam, từ những năm 70 của thế kỷ XX, qui hoạch thực nghiệm nào đó bắt đầu ồng dưng [1] và cho đến nay trong ngành hoá học cũng chæ trong một số lĩnh vực như công nghệ hoá học, công nghệ vật liệu, ... Hầu như chæ coi công trình nào công bố việc áp dụng phương pháp này trong nghiên cứu phản ứng tạo phức. Trong thông báo này trình bày kết quả nghiên cứu tìm nhiệm kiện tối ồu của phản ứng tạo phức giữa 4-(2-pirinylazo)resoxinol (PAR) với Cu(II) bằng phương pháp kế hoạch thực nghiệm cỡ trò.

2. Phương pháp thực nghiệm

Phản ứng tạo phức giữa PAR với Cu(II) là một phản ứng màu nào đó ồng dưng trong phản tích trắc quang nhằm định lượng Cu(II), vì vậy cần phải chuyển

^{*} TS, Khoa Hoá học Trường NHSP Tp.HCM

[†] Khoa Hoá học Trường NHSP Tp.HCM

toan boả lợng Cu(II) vào phức Cu-PAR. Để nhất nước này, chúng tôi đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng đồng thời ba yếu tố: pH, lợng thuốc thử và nồng độ ion (lợc ion) thông qua việc xác lập mô hình thống kê của phản ứng theo một kế hoạch thí nghiệm trực giao cấp một, kế tiếp tìm kiếm miền đồng theo kiểu bôc nháy Box-Wilson và khảo sát bề mặt đáp ứng ôi miền đồng để xác định miền kiến cợc trò theo kế hoạch thí nghiệm cấp hai cợc tính tảm quay kiểu Box-Hunter [2].

Các hoá chất sử dụng đều là loại tinh khiết loại PA. Nước cất hai lần (máy cất Hamilton Laboratory Glass LTD). Máy quang phổ UV-VIS Biochrom 4060 (Anh).

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến phản ứng tạo phức giữa PAR với Cu(II)

Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng tạo phức giữa PAR với Cu(II) bao gồm pH - yếu tố thứ nhất Z_1 nước thiết lập bằng dung dịch nếm borac, tã lã nồng độ (mol/L) PAR/Cu - yếu tố thứ hai Z_2 và yếu tố thứ ba Z_3 là nồng độ lợc ion sử dụng muối NaNO_3 . Các yếu tố này nước mã hoá và đã đĩng khoảng thời nguyên $x_j = (Z_j - Z_j^0) / \Delta Z_j$. Trong ñó $\Delta Z_j = (Z_j^{\max} - Z_j^{\min}) / 2$, ở ñã Z_j^{\max} : mức trên, Z_j^{\min} : mức dõ ñĩ và $Z_j^0 = (Z_j^{\max} + Z_j^{\min}) / 2$ là mức cõ sũ. Các giá trị tổng ợng ôi các mức thí nghiệm nhõ sau :

Các biến ñã mã hoá	Mức mã hoá		
	-1	0	+1
x_1	9,8	10,4	11
$x_2 \cdot 10^4$	2,0	2,5	3,0
x_3	2,50	3,25	4,0

Anh hưởng đồng thời của ba yếu tố trên đến phản ứng tạo phức Cu-PAR ñã nước khảo sát trong các thí nghiệm tiến hành theo phõng ãn bĩc một hai

một tối ưu của Box-Wilson (kế hoạch 2^k - toàn phần) $2^3 = 8$, bố trí theo một ma trận trực giao cấp một nhỏ sau :

Bảng 1 : Ma trận thí nghiệm và ma trận mô hình 2^3 cùng với giá trị mật độ quang A thu được tại bước sóng 512nm

N t. nghiệm	X_0	X_1	X_2	X_3	$X_1.X_2$ (tổng tác nội)	$X_1.X_3$ (tổng tác nội)	$X_2.X_3$ (tổng tác nội)	$X_1.X_2.X_3$ (tổng tác ba)	A
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	0,393
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	0,396
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	0,444
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	0,468
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	0,388
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	0,395
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	0,441
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,463

Ma trận thí nghiệm 2^3

Ma trận mô hình 2^3

Phương trình hồi quy bậc một mô tả phần ứng trong quan hệ phụ thuộc giữa mật độ quang A của phức Cu-PAR với pH, nồng độ PAR/Cu(II) và lực ion có dạng :

$$A = b_0 + \sum_{j=1}^3 b_j x_j + \sum_{j \neq i} b_{ji} x_j x_i + \sum_{j \neq i \neq u} b_{jiu} x_j x_i x_u \quad (1)$$

trong đó A là giá trị mật độ quang, b là các hệ số hồi quy. Từ kết quả thu được ở bảng 1, tính giá trị các hệ số hồi quy của phương trình (1) theo công thức :

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i \quad (2)$$

và các hệ số b_{ji} ; b_{jiu} được tính tổng thể. Kết quả thu được :

$$b_0 = 0,4235 ; b_1 = 0,007 ; b_2 = 0,0305 ; b_3 = - 0,00175 ;$$

$$b_{12} = 0,0045 ; b_{13} = 0,00025 ; b_{23} = - 0,00025 \text{ và } b_{123} = - 0,00075.$$

Trên cô sô 5 thí nghiệm ôu tâm, ñoã hãp thu quang A^0 thu ñoõc : $A_1^0 = 0,444$; $A_2^0 = 0,440$; $A_3^0 = 0,441$; $A_4^0 = 0,438$; $A_5^0 = 0,443$ và giá trị trung bình $\bar{A}^0 = \frac{1}{5} \sum_{v=1}^5 A_v^0 = 0,4412$. Phương sai lập : $S_1^2 = \frac{1}{4} \sum_{v=1}^5 (A_v^0 - \bar{A}^0)^2 = 5,7 \cdot 10^{-6}$, và ñoã lệch phãn bố của b ñoõc tính theo : $s_b = \sqrt{\frac{S_{t,h}^2}{N}} = \sqrt{\frac{5,7 \cdot 10^{-6}}{8}} = 8,44 \cdot 10^{-4}$.

Sõ cõ ñghĩa của các hệ số hồi qui ñoã và ñ chuẩn số Student :

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_b} \tag{3}$$

thu ñoõc $t_0 = 501,7$; $t_1 = 8,29$; $t_2 = 36,1$; $t_3 = 2,1$; $t_{12} = 5,3$; $t_{13} = 0,3$; $t_{23} = 0,3$ và $t_{123} = 0,9$. Giá trị t chuẩn tra bảng $t_{(0,05,4)} = 2,78$, vì t_3 ; t_{13} ; t_{23} và $t_{123} < t_{(0,05,4)}$ ñeãn các hệ số b_3 ; b_{13} ; b_{23} và b_{123} không cõ ñ ñghĩa, ñhõ vậy các biến tổng ñõg bõ loã ñoã Ma trận ñhõc nghiệm của các biến cõ ñ ñoã ñoõc tính chất của mã ma trận ñhõc giao, ño ñoã ñhõc ñhõc (1) cõ ñ ñõg :

$$A_{\text{lin}} = 0,4235 + 0,007x_1 + 0,0305x_2 + 0,0045x_1 \cdot x_2 \tag{4}$$

Kết quả thu ñoõc trong bảng 2 cho thấy giá trị A thu ñoõc từ ñhõc nghiệm phõ ñhõp tã với kết quả ñhõc toán A_{lin} theo ñhõc ñhõc (4).

Bảng 2 : So sánh kết quả ñhõc nghiệm và ñhõc toán theo ñhõc ñhõc (4)

N	$A_{\text{thõc nghiệm}}$	A_{lin} theo (4)	$(A - A_{\text{lin}})^2 \cdot 10^6$
1	0,393	0,3905	6,25
2	0,396	0,3995	0,25
3	0,444	0,4425	2,25
4	0,468	0,4655	6,25
5	0,388	0,3905	6,25
6	0,395	0,3955	0,25
7	0,441	0,4425	2,25
8	0,463	0,4655	6,25

Tính chuẩn số Fisher ñeãn kiểm tra tính ñõg thích của ñhõc ñhõc (4) ñhõc sau :

$$S_{đo}^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (A_i - \hat{A})^2 = \frac{3 \cdot 10^{-5}}{8-4} = 7,5 \cdot 10^{-6},$$

trong nội l là số hệ số coi nghĩa trong phương trình hồi qui và $F = \frac{S_{đo}^2}{S_1^2} = \frac{7,5 \cdot 10^{-6}}{5,7 \cdot 10^{-6}} = 1,32 < {}_4F_{0,05} = 6,4$, nên phương trình hồi qui (4) tổng thích với thực nghiệm.

Mô hình (4) cho thấy rõ ảnh hưởng của pH, tỉ lệ $C_{PAR}/C_{Cu(II)}$ và ảnh hưởng qua lại giữa hai yếu tố này nên giải trừ ảnh hưởng của phức Cu-PAR.

3.2. Xác định nghiệm cực trị (x_1^{opt}, x_2^{opt}) của hàm $A = f(x_1, x_2)$

Mục đích phương trình (4) là tổng thích với thực nghiệm, những nhà công nghiệp vì : $|b_0 - \bar{y}| = 1,7 \cdot 10^{-2} > S_b \cdot t_{pf2} = 2,3 \cdot 10^{-5}$, chúng tôi dùng thực nghiệm ô vuông phi tuyến. Nếu đi về vùng phi tuyến, trong bảng 3 trình bày các bước như kiểu Box-Wilson nếu đi về miền gần đồng theo phương gradient kết hợp tam thí nghiệm với các bước như thể theo hệ số hồi qui b_j và khoảng biến đổi ΔZ_j , yếu tố mô phỏng (lọc ion I) nên giữ nguyên là 3,25. Từ kết quả thu được trong bảng 3, miền gần đồng là miền lân cận với các nghiệm thí nghiệm 10 (vì có A cao nhất). Do nội thí nghiệm số 10 nên chọn làm tâm của kế hoạch thí nghiệm bậc hai với tính tâm quay với vai $\alpha = \pm\sqrt{2}$. Trong kế hoạch thí nghiệm này vẫn giữ nguyên yếu tố lọc ion. Khoảng biến thiên : $\Delta Z_1 = 0,4 \cdot 10^{-4}$ và $\Delta Z_2 = 0,5$.

Bảng 3 : Kết quả các bước như về miền gần đồng

	Z_1	Z_2	
b_j	0,0070	0,0305	
$b_j \cdot \Delta Z_j$	0,0042	0,01525	
N^0	Z_1	$Z_2 \cdot 10^4$	$A_{th.nghiệm}$
0	10,2	2,00	0,394
9	10,3	2,36	0,441
10	10,4	2,72	0,462
11	10,5	3,08	0,445

Giá trị của Z_1 và Z_2 ở các mức biến đổi trong kế hoạch thí nghiệm như sau :

Các biến ngẫu nhiên	Mức biến đổi				
	$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$
x_1	9,83	10	10,4	10,08	10,97
$x_2 \cdot 10^4$	2,0	2,2	2,7	3,2	3,4

Cách bố trí ma trận thí nghiệm ngẫu nhiên bậc tính tâm quay với $k = 2$, cùng với các kết quả như sau được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4 : Ma trận thí nghiệm bậc 2 với $k = 2$ và các kết quả thu được

N^0	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^2	x_2^2	A
12	+1	-1	-1	+1	+1	+1	0,422
13	+1	+1	-1	-1	+1	+1	0,418
14	+1	-1	+1	-1	+1	+1	0,442
15	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,455
16	+1	$-\sqrt{2}$	0	0	+2	0	0,451
17	+1	$+\sqrt{2}$	0	0	+2	0	0,462
18	+1	0	$-\sqrt{2}$	0	0	+2	0,412
19	+1	0	$+\sqrt{2}$	0	0	+2	0,436
20	+1	0	0	0	0	0	0,472
21	+1	0	0	0	0	0	0,473
22	+1	0	0	0	0	0	0,469
23	+1	0	0	0	0	0	0,466
24	+1	0	0	0	0	0	0,468

Phương trình hồi quy mô tả mối liên hệ giữa các biến như sau :

$$\hat{A} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \tag{5}$$

Các hệ số hồi quy của phương trình (5) cùng với các phương sai được xác định theo các công thức [2] với $a_1 = 0,2$; $a_2 = 0,1$; $a_3 = 0,125$; $a_4 = 0,25$; $a_5 = 0,1251$; $a_6 = 0,0187$; $a_7 = 0,1$ (với $k = 2$, $N = 13$, $n_0 = 5$ và $\alpha = \sqrt{2}$) như sau :

$$b_0 = a_1 \cdot \sum_{i=1}^N y_i - a_2 \cdot \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 \cdot y_i = 0,2 \cdot \sum_{i=1}^{13} y_i - 0,1 \cdot \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{13} x_{ji}^2 \cdot y_i = 0,4696$$

$$b_j = a_3 \cdot \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i \Rightarrow b_1 = 0,125 \cdot \sum_{i=1}^{13} x_{1i} y_i = 0,0031$$

$$\Rightarrow b_2 = 0,125 \cdot \sum_{i=1}^{13} x_{2i} y_i = 0,0114$$

$$b_{ju} = a_4 \cdot \sum_{i=1}^N x_{ji} x_{ui} y_i \Rightarrow b_{12} = 0,25 \cdot \sum_{i=1}^{13} x_{1i} x_{2i} y_i = 0,0043$$

$$b_{jj} = a_5 \cdot \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 y_i + a_6 \cdot \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 \cdot y_i - a_7 \cdot \sum_{i=1}^N y_i$$

$$\Rightarrow b_{11} = 0,1251 \cdot \sum_{i=1}^{13} x_{1i}^2 y_i + 0,0187 \cdot \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{13} x_{ji}^2 \cdot y_i - 0,1 \cdot \sum_{i=1}^{13} y_i = -0,008$$

$$\Rightarrow b_{22} = 0,1251 \cdot \sum_{i=1}^{13} x_{2i}^2 y_i + 0,0187 \cdot \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^{13} x_{ji}^2 \cdot y_i - 0,1 \cdot \sum_{i=1}^{13} y_i = -0,0243$$

$$S_{th}^2 = \frac{1}{n_0 - 1} \sum_{u=1}^{n_0} (y_u^0 - \bar{y}^0)^2 = \frac{1}{5 - 1} \sum_{u=1}^5 (y_u^0 - \bar{y}^0)^2 = 8,3 \cdot 10^{-6}$$

$$S_{b_0}^2 = a_1 S_{th}^2 = 1,66 \cdot 10^{-6} \Rightarrow S_{b_0} = 1,29 \cdot 10^{-3} ;$$

$$S_{b_1}^2 = a_2 S_{th}^2 = 1,04 \cdot 10^{-6} \Rightarrow S_{b_1} = 1,02 \cdot 10^{-3} .$$

$$S_{b_2}^2 = a_3 S_{th}^2 = 1,04 \cdot 10^{-6} \Rightarrow S_{b_2} = 1,02 \cdot 10^{-3} ;$$

$$S_{b_{12}}^2 = a_4 S_{th}^2 = 2,08 \cdot 10^{-6} \Rightarrow S_{b_{12}} = 1,44 \cdot 10^{-3} .$$

$$S_{b_{11}}^2 = (a_5 + a_6) S_{th}^2 = 1,19 \cdot 10^{-6} \Rightarrow S_{b_{11}} = 1,09 \cdot 10^{-3} .$$

$$S_{b_{22}}^2 = (a_5 + a_6) S_{th}^2 = 1,19 \cdot 10^{-6} \Rightarrow S_{b_{22}} = 1,09 \cdot 10^{-3} .$$

Các chuẩn sai Student ñöïc tính theo (3) thu ñöïc :

$$t_0 = 364 ; t_1 = 3,0 ; t_2 = 11,3 ; t_{12} = 3,0 ; t_{11} = 7,3 ; t_{22} = 22,3$$

Các giá trị t_j ñều nhỏ hơn giá trị Student chuẩn $t_{(0,05,4)} = 2,78$. Nhờ vậy, tất cả các hệ số hồi qui đều có nghĩa. Do ñó, phương trình hồi qui mô tả mối liên hệ có dạng :

$$\hat{A} = 0,4696 + 0,0031x_1 + 0,0114x_2 + 0,0043 x_1x_2 - 0,008x_1^2 - 0,0243x_2^2 \quad (5')$$

Sõi tổng thích của phương trình (5') với thực nghiệm nước kiểm chứng theo tiêu chuẩn Fisher [2] như sau :

$$S_{đo}^2 = \frac{1}{N-l} \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2 = \frac{1}{13-6} \sum_{i=1}^{13} 1,771 \cdot 10^{-4} = 2,53 \cdot 10^{-5}$$

$$S_{tt}^2 = \frac{S_{đo}^2 \cdot f_{đo} - S_{th}^2 \cdot f_{th}}{f_{tt}} = \frac{2,53 \cdot 10^{-5} \cdot 7 - 8,3 \cdot 10^{-6} \cdot 4}{(7 - 4)} = 4,80 \cdot 10^{-5}$$

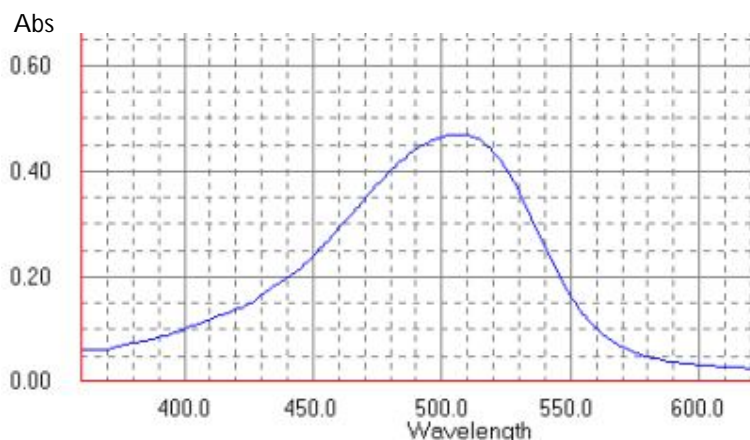
$$f_{đo} = N - l = 13 - 6 = 7 ; f_{th} = n_0 - 1 = 5 - 1 = 4 ; f_{tt} = f_{đo} - f_{th}$$

$$F = \frac{S_{tt}^2}{S_{th}^2} = \frac{4,8 \cdot 10^{-5}}{8,3 \cdot 10^{-6}} = 5,8 < \frac{f_{tt}}{f_{th}} F = {}_4F = {}_3F = 6,6$$

Do nội phương trình (5') tổng thích với thực nghiệm. Như vậy, phương trình (5') mô tả đúng vùng thực nghiệm.

Lấy giá trị hàm bậc nhất phương trình (5') theo x_1 và theo x_2 rồi cho hai phương trình này bằng nhau ta tìm được $x_1 = 0,261$ và $x_2 = 0,258$, thay vào (5') ta thu được $A_{max} = 0,4715$. Từ biến mô hình x_1 và x_2 chuyển về biến thực : $Z_1 = pH = 10,5$ và $Z_2 = C_R/C_M = 2,83$.

Kiểm tra bằng thực nghiệm ô nhiễm kiểm soát và thu được, chúng tôi pha dung dịch gồm 2,00ml $Cu^{2+} 10^{-4}M$; thêm 6,905g $NaNO_3$ và 5,66ml PAR $10^{-4}M$ rồi nhúng bình nghiệm pH = 10,5 nên 25,00 ml, rồi chiếu ánh sáng của dung dịch ô nhiễm sóng 512nm thu được $A = 0.470$. Dưới đây là phổ hấp thụ của dung dịch.



Phổ hấp thụ của phức Cu-PAR ở pH = 10,5 ; $C_R/C_M = 2,83$; $l = 3,25$

Nhờ vậy, giá trị kết quả tính toán theo (5) $A_{\max} = 0,4715$ so với kết quả thực nghiệm $A = 0,470$ chệch sai khác 0,32%. Kết quả này là hoàn toàn chấp nhận.

4. Kết luận

Bằng phương pháp kế hoạch thực nghiệm cỡ nhỏ xác định nồng độ nhiều kiến tối ưu của phản ứng tạo phức giữa PAR với Cu(II) là: $\text{pH} = 10,5$ và $t_{\text{le}} = 2,83$, phản ứng không phụ thuộc môi trường (lực ion). Các kiến tra các kiến này bằng thực nghiệm, kết quả thu được là phù hợp.

Nhà xây dựng nồng độ phương trình toán học biểu diễn số phức của giai trò mà nồng độ pH và t_{le} giữa thuốc thời PAR với Cu(II). Qua nội cho thấy một ảnh hưởng của pH , và t_{le} giữa thuốc thời PAR với Cu(II) cũng như ảnh hưởng qua lại giữa hai yếu tố này nên giảm trừ mất nồng độ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Minh Tuyền, Phạm Văn Thêm (2002), Quy hoạch thực nghiệm trong công nghệ hoá học, công nghệ vật liệu và công nghệ môi trường, Tạp chí hoá học, T.40, số đặc biệt, tr. 1 – 6.
- [2]. Akhnazarova, Kafarov (1985), Tối ưu hoá thực nghiệm trong hoá học và kỹ thuật hoá học, Nguyễn Cảnh và Nguyễn Ninh Soa dịch, Trường NHBK Tp.HCM.

Tóm tắt :

Xác định nồng độ kiến tối ưu của phản ứng tạo phức giữa 4-(2-piryrazol) resoxinol (PAR) với Cu(II) bằng kế hoạch thực nghiệm cỡ nhỏ

Nghiên cứu số phức của phản ứng tạo phức giữa PAR với Cu(II) và pH , và t_{le} của PAR/Cu(II) và lực ion thông qua giảm trừ mất nồng độ bằng kế hoạch thực nghiệm cỡ nhỏ. Kết quả thực nghiệm cho thấy giảm trừ mất nồng độ của phức không phụ thuộc lực ion và phương trình

hoà qui bậc hai phù hợp với số biến độc của pH và tỉ lệ lượng PAR/Cu(II). Giá trị mật độ quang cực đại nhất được tại pH = 10,5, tỉ lệ lượng PAR/Cu(II) bằng 2,83 cùng với phương trình phụ thuộc :

$A_{\lambda} = 0,4696 + 0,0031x_1 + 0,0114x_2 + 0,0043 x_1x_2 - 0,008 x_1^2 - 0,0243 x_2^2$
 trong đó x_1 là pH và x_2 là tỉ lệ lượng PAR/Cu(II).

Abstract :

Determining the optimal provisos of complex reaction between 4-(2-pyridylazo) resocinol (PAR) with Cu(II) by the extreme experimental design

The complex reaction between PAR with Cu(II) depending on the pH, ratio of quantity of the PAR to Cu(II) and ionic strength through luminous flux density was investigated by the extreme experimental design. The experimental results showed that the absorbance of complex Cu-PAR does not depend on the ionic strength and the quadratic regression equation model fits in with the changes of pH and the ratio of quantity of the PAR to Cu(II). The maximal absorbance was obtained with pH = 10.5, the ratio of quantity of the PAR to Cu(II) = 2.83 and the ancillary equation :

$A_{\lambda} = 0.4696 + 0.0031x_1 + 0.0114x_2 + 0.0043 x_1x_2 - 0.008 x_1^2 - 0.0243 x_2^2$
 with x_1 : pH and x_2 : ratio of quantity of the PAR to Cu(II).