

XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI CHÌ (II), COBAN (II) VÀ NIKEN (II) BẰNG PHÉP TRẮC QUANG ĐẠO HÀM BẬC NHẤT

ĐỖ VĂN HUÊ*, NGUYỄN NGỌC HÙNG

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phương pháp phân tích trắc quang được coi là phương pháp phân tích truyền thống có thể thực hiện nhiều phép định lượng với độ chọn lọc và độ chính xác cao. Tuy vậy, vẫn còn những hạn chế và nhược điểm nhất định, đặc biệt là trong phân tích hỗn hợp các chất mà phổ hấp thụ của chúng chồng phủ lên nhau. Vào cuối những năm 1950, người ta đã có ý tưởng làm bộc lộ rõ các đặc điểm của phổ hấp thụ bằng cách lấy đạo hàm của chúng. Ý tưởng này chỉ trở thành hiện thực trong vài chục năm gần đây nhờ sự tiến bộ của kĩ thuật số. Những phần mềm chuyên dụng được kết nối với máy quang phổ cho phép chuyển phổ hấp thụ thành phổ đạo hàm. Nhờ sự làm nổi bật những đặc điểm của phổ, phương pháp phổ đạo hàm đã được dùng để hạn chế sự gây trở ngại của các giải phổ chồng phủ lên nhau. Đã có một số công trình nghiên cứu xác định đồng thời hai chất trong hỗn hợp bằng phương pháp phổ đạo hàm [1], [2], [3], công trình nghiên cứu xác định đồng thời nhiều chất trong hỗn hợp bằng phương pháp phổ đạo hàm còn rất ít.

2. KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

2.1. Phổ đạo hàm bậc nhất

Phương pháp phổ đạo hàm, độ hấp thụ quang (A) của mẫu được lấy vì phân đối với bước sóng (λ) để được đạo hàm bậc nhất, bậc cao hơn:

$$A = f(\lambda); \frac{dA}{d\lambda} = f'(\lambda)$$

Phổ đạo hàm bậc nhất là tốc độ biến thiên của độ hấp thụ quang đối với bước sóng, nó đi qua điểm 0 tại bước sóng λ_{max} của phổ hấp thụ bậc không, về hai phía của điểm 0 này có một cực đại và một cực tiểu ứng với các bước sóng là điểm uốn của phổ hấp thụ bậc không. Như vậy, xét về mặt định tính phổ

* Tiến sĩ ĐHSPTp.HCM.

đạo hàm bậc nhất phức tạp hơn phổ bậc không. Do vậy, phổ đạo hàm bậc nhất có tính đặc trưng cao hơn.

Về mặt định lượng, theo định luật Bughe Lambert - Beer: độ hấp thụ quang tỷ lệ với chiều dài của lớp dung dịch mà ánh sáng đi qua (l), với nồng độ chất hấp thụ trong dung dịch (C) và với hệ số hấp thụ phân tử gam (ϵ) của chất hấp thụ, ta có:

$$A = \epsilon.C.l \quad \text{do đó} \quad \frac{dA}{d\lambda} = \frac{d\epsilon}{d\lambda}.C.l \quad (1)$$

Trong đó l chiều dài của lớp dung dịch luôn không đổi, và tại một bước sóng nhất định thì đạo hàm của ϵ là một hằng số. Do vậy, từ (1) thì giá trị của đạo hàm A chỉ phụ thuộc tuyến tính với nồng độ (C) của dung dịch.

Vì phổ đạo hàm là kết quả của sự chuyển đổi từ phổ hấp thụ mà thành, nên giá trị của phổ đạo hàm tại mỗi bước sóng cũng có tính cộng tính như phổ hấp thụ khi đo phổ của hỗn hợp nhiều chất tức là:

$$\begin{aligned} A_{hh} &= A_1 + A_2 + \dots + A_n \\ \frac{dA_{hh}}{d\lambda} &= \frac{dA_1}{d\lambda} + \frac{dA_2}{d\lambda} + \dots + \frac{dA_n}{d\lambda} \end{aligned} \quad (2)$$

Một đặc điểm quan trọng của phổ đạo hàm bậc nhất là tại điểm cực trị của đường cong hấp thụ thì đạo hàm bậc nhất bằng 0. Vì vậy, trên phổ đạo hàm bậc nhất của chất thứ nhất tại điểm có giá trị 0 này ta dễ gặp một số giá trị khác 0 trên phổ đạo hàm bậc nhất của các chất còn lại trong hỗn hợp. Do vậy, chất thứ nhất không ảnh hưởng đáng kể đến các chất còn lại. Bằng cách loại trừ dần ta có thể xác định được hàm lượng của từng chất.

2.2. Hóa chất và dụng cụ

- Sử dụng các hóa chất tinh khiết loại PA
- Nước cất hai lần (máy cất Hamilton Laboratory Glass LTD)
- Máy quang phổ Biochrom 4060 (Anh)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định khoảng pH tạo phức tối ưu

Bằng thực nghiệm đã tìm thấy khoảng pH tạo phức tối ưu kết quả như sau:

- + Phức Pb-PAR, pH = 8,5 ÷ 10,0
- + Phức Co-PAR, pH = 9,0 ÷ 10,5
- + Phức Ni-PAR, pH = 9,5 ÷ 10,5

3.2. Xác định lượng thuốc thử dư

Bằng phương pháp đường cong bão hòa đã xác định được lượng thuốc thử dư cho các phức:

- + Phức Pb-PAR, tỉ lệ PAR/Pb là: 1,8/1
- + Phức Co-PAR, tỉ lệ PAR/Co là: 4/1
- + Phức Ni-PAR, tỉ lệ PAR/Ni là: 4/1

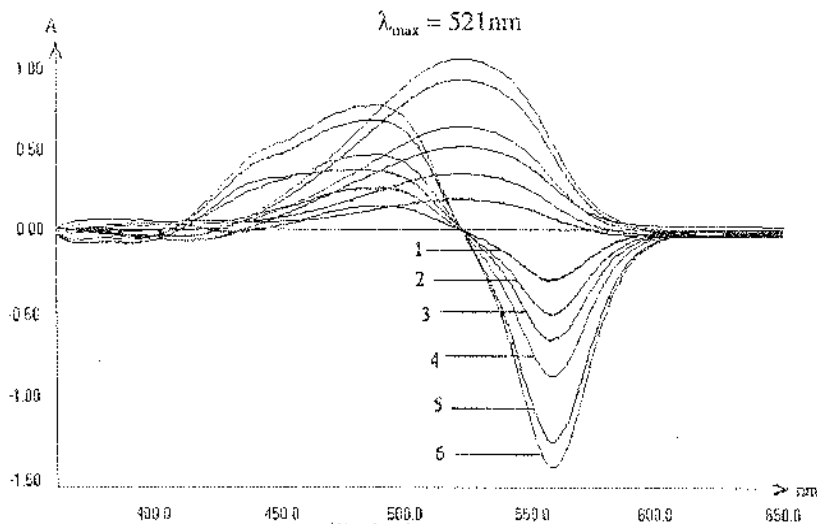
3.3. Xác định khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer của các phức

Kết quả khảo sát khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer của các phức ở pH = 9,5 với lượng thuốc thử dư đã tìm được trong 3.2 như sau:

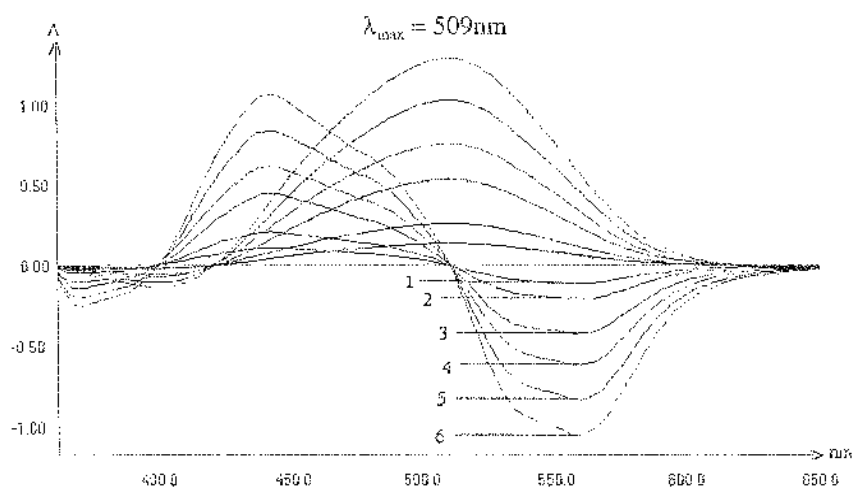
- + Phức Pb-PAR, khoảng nồng độ: $1,2 \cdot 10^{-5} - 3,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L
- + Phức Co-PAR, khoảng nồng độ: $2,0 \cdot 10^{-6} - 2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L
- + Phức Ni-PAR, khoảng nồng độ: $2,0 \cdot 10^{-6} - 1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L

3.4. Xác định bước sóng tại đó phổ đạo hàm bậc nhất bằng 0

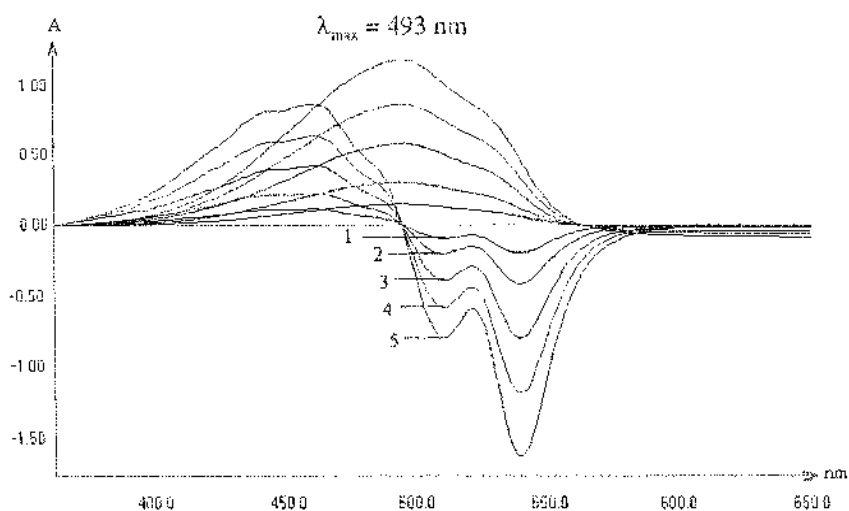
Để xác định bước sóng tại đó phổ đạo hàm bậc nhất bằng 0 (λ_{max} của phổ hấp thụ), chúng tôi đã khảo sát mỗi phức 6 dung dịch nằm trong khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer, ở điều kiện tối ưu của sự tạo phức đã khảo sát ở trên kết quả thu được như sau:



Hình 1: Phổ hấp thụ và phổ đạo hàm bậc nhất của 6 dung dịch phức Pb-PAR



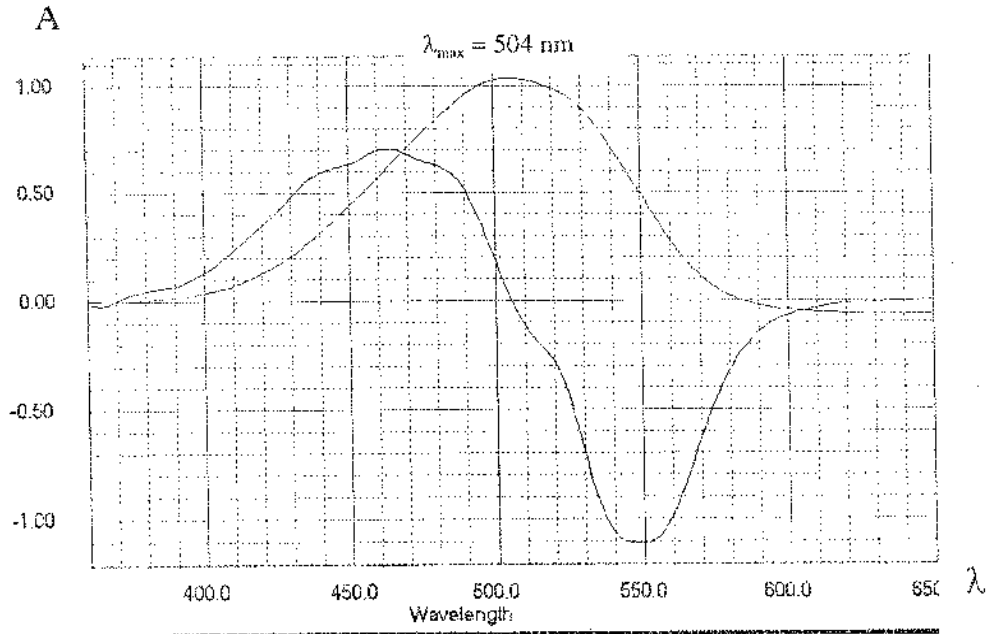
Hình 2: Phổ hấp thụ và phổ đạo hàm bậc nhất của 6 dung dịch phức Co-PAR



Hình 3: Phổ hấp thụ và phổ đạo hàm bậc nhất của 6 dung dịch phức Ni-PAR

Từ kết quả trên ta thấy bước sóng tại đó đạo hàm bậc nhất bằng 0 của các phức rất ổn định, khi thay đổi nồng độ các ion các điểm cắt zero không thay đổi. Điều này có nghĩa khi nồng độ các ion trong dung dịch hỗn hợp thay đổi, chúng đều không gây ảnh hưởng lẫn nhau tại điểm cắt zero. Cụ thể, bước sóng tại đó đạo hàm bậc nhất bằng 0 đối với phức Pb-PAR là 521 nm, Co-PAR là 509 nm và Ni-PAR là 493 nm.

Kết quả của phổ hấp thụ và phổ đạo hàm bậc nhất của một hỗn hợp ba phức như sau:



Hình 4: Phổ hấp thụ và phổ đạo hàm bậc nhất của hỗn hợp ba phức

Kết quả trên hình 4 cho thấy tại điểm cắt zero phổ đạo hàm của hỗn hợp ba phức là 504 nm không trùng với điểm cắt zero của từng phức độc lập đã nghiên cứu ở trên. Điều này, cho phép có thể xác định đồng thời ion Pb, Co và Ni trong hỗn hợp bằng phương pháp phổ đạo hàm tại bước sóng 504 nm.

3.5. Kết quả xác định Pb(II), Co(II) và Ni(II) trong hỗn hợp bằng phổ đạo hàm

Để có cơ sở khẳng định các kết quả nghiên cứu, chúng tôi tiến hành xác định hàm lượng Pb, Co và Ni trong hỗn hợp với một số tỷ lệ khác nhau. Mỗi dung dịch được thực hiện phép đo song song $n = 5$. Các kết quả thu được và xử lý thống kê được thể hiện trong bảng sau:

Bảng: Kết quả xác định đồng thời Pb(II), Co(II) và Ni(II) trong hỗn hợp

Mẫu	Nồng độ: Pb ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ Trong hỗn hợp: .10 ⁵ mol/L		Nồng độ (\bar{C}) :Pb ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ Xác định được: .10 ⁵ mol/L		"Hiệu số thu hồi" h _{rec} .%	Độ lệch chuẩn s.10 ⁷
1	Pb ²⁺	1,60	Pb ²⁺	1,60 ± 0,012	100	1,0
	Co ²⁺	0,40	Co ²⁺	0,390 ± 0,0087	97,5	0,7
	Ni ²⁺	0,40	Ni ²⁺	0,382 ± 0,006	95,5	0,5
2	Pb ²⁺	2,00	Pb ²⁺	2,04 ± 0,0087	102	0,7
	Co ²⁺	0,60	Co ²⁺	0,590 ± 0,022	98,3	1,8
	Ni ²⁺	0,32	Ni ²⁺	0,308 ± 0,0056	96,3	0,45
3	Pb ²⁺	2,00	Pb ²⁺	2,08 ± 0,010	104	0,84
	Co ²⁺	0,32	Co ²⁺	0,308 ± 0,0056	96,2	0,45
	Ni ²⁺	0,60	Ni ²⁺	0,578 ± 0,0056	96,3	0,45

Qua kết quả của bảng trên cho thấy các kết quả thu được thỏa mãn sai số trong phạm vi cho phép của phương pháp phân tích lượng vết.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy phương pháp phổ đạo hàm cho phép làm tăng độ chọn lọc của phép phân tích. Bằng kỹ thuật này cho phép chúng ta có thể xác định đồng thời Chì, Coban và Niken mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Đây là một kết quả có ý nghĩa thực tiễn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Xuân Chiến, Trần Kim Hùng, Huỳnh Văn Trung (2000). "Áp dụng kỹ thuật trắc quang đạo hàm bậc hai để xác định đồng thời Uran và Thori trong mẫu". Tuyển tập các công trình khoa học - Hội nghị Khoa học Phân tích Hóa, Lý và Sinh Học Việt Nam, Hà Nội 26/9/2000, tr. 193-199.
2. Trịnh Xuân Quý, Đặng Trần Phương (2000), "Ứng dụng các phương pháp quang phổ UV/VIS đạo hàm và đạo hàm tỷ đối để phân tích định lượng một số thuốc nhiều thành phần", Tuyển tập các công trình khoa học - Hội nghị Khoa học Phân tích Hóa, Lý và Sinh Học Việt Nam, Hà Nội 26/9/2000, tr. 154-157.
3. Abdikarim Abbaspoour and Leila Baramakeh (2002), "Simultaneous determination of Zirconium and Molybdenum by first-derivative spectrophotometry", The Japan Society for Analytical Chemistry, Analytical sciences october 2002, vol. 18, pp. 1127-1130.

Abstract:**Simultaneous determination of lead (ii), cobalt (ii) and nickel (ii)
by first-derivative spectrophotometry**

A first-derivative spectrophotometric method for the simultaneous determination of Pb(II), Co(II) and Ni(II) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) is described. Measurements were made at the zero-crossing wavelengths at 521 nm for Pb, 509 nm for Co and 493 nm for Ni. The calibration graphs were linear at 1.2×10^{-5} - 3.6×10^{-5} mol/L, 2×10^{-6} - 2×10^{-5} mol/L and 2×10^{-6} - 1.6×10^{-5} mol/L for Pb, Co and Ni, respectively. The validity of the method was examined by using some mixtures of Pb, Co and Ni.