

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC CỦA MANGAN VỚI 1-(2- PYRIDYLAZO) -2-NAPHTOL(PAN) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC - ETANOL VÀ ỨNG DỤNG ĐỂ CHẾ TẠO KIT XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG Mn(II) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Nguyễn Thị Nhung, Nguyễn Thị Kim Thường

1. Mở đầu

Nhu cầu về nước sạch ngày càng gia tăng về số lượng và chất lượng. Ô nhiễm NH_4^+ , NO_2^- , Fe và Mn trong nước sinh hoạt và nước ngầm đang là vấn đề được toàn xã hội quan tâm. Có rất nhiều phương pháp xác định Mn trong các đối tượng khác nhau, như phương pháp hấp thụ phân tử, phương pháp ICP-MS, phương pháp so màu dựa trên cơ sở oxy hoá Mn^{2+} bằng persulphat [1,2,3]. Các phương pháp này có độ nhạy và độ chính xác cao nhưng cần phải đầu tư ban đầu rất lớn với quy trình phân tích khá phức tạp và phải bảo quản mẫu và vận chuyển về phòng thí nghiệm. Đây là việc làm khá tốn kém nhất là khi khu vực khảo sát ở xa các phòng thí nghiệm. Để giúp các nhà quản trác môi trường, các nhà công nghệ chủ động được công việc của mình, nhất là các vùng nuôi trồng thủy sản của nông dân, chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo bộ KIT xác định nhanh Mn^{2+} trong môi trường bằng phương pháp đo màu trực tiếp với chỉ thị PAN.

2. Phần thực nghiệm

Tất cả các hoá chất sử dụng đều thuộc loại tinh khiết và tinh khiết phân tích (P.A.) có bán trên thị trường.

Dung dịch Mn(II) có nồng độ 100mg/l được điều chế bằng cách lấy 9,09ml KMnO_4 có nồng độ 0,1N, thêm nước cất 2 lần đến khoảng 80ml, sau đó dùng H_2SO_4 (1:4) chỉnh pH của dung dịch đến 2, đun nhẹ trên bếp điện, dùng H_2O_2 15% khử đến hết màu dung dịch sau đó đun đuổi hết H_2O_2 dư, để nguội, cho vào bình định mức 100ml, định mức bằng nước cất 2 lần đến vạch. Dung dịch Mn^{2+} loãng hơn được pha hàng ngày, trước khi sử dụng.

Dung dịch PAN với nồng độ $5 \cdot 10^{-3}$ M được chuẩn bị như sau: cân chính xác 0,1245 g hòa tan trong 100ml etanol 98%.

Dung dịch đệm pH=9 được pha chế theo tài liệu [4].

Mật độ quang của các dung dịch được đo trên máy DR. 2000, Mỹ.

pH của dung dịch được đo trên máy Microprocessor pH ION-METER pMx 3000(WTW).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát sự hấp thụ ánh sáng của thuốc thử PAN và phức Mn - PAN

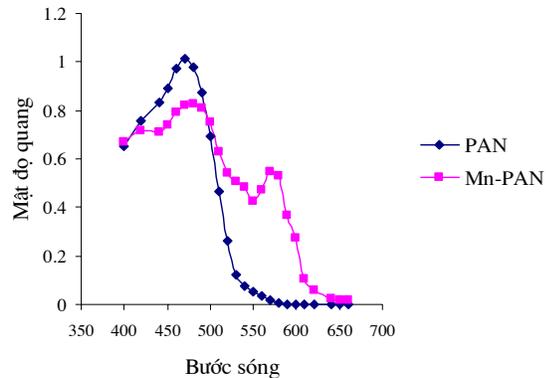
Dung dịch PAN trong nước có màu đỏ, không bền, dễ bị kết tủa, nhưng lại dễ tan và bền trong etanol, metanol, CHCl_3 ... cho màu vàng [5]. Chúng tôi đã khảo sát tính tan và độ bền của PAN trong môi trường nước- etanol ở các tỉ lệ khác nhau. Kết quả thực nghiệm cho thấy, khi tỷ lệ etanol trong dung dịch đạt 10% thì thuốc thử PAN bền trong 15 phút, tỷ lệ etanol càng cao, độ bền của dung dịch PAN càng tăng. Tương tự, khi tỷ lệ etanol tăng thì của phức Mangan(II)-PAN càng bền. Tuy nhiên, khi tỷ lệ etanol cao giá thành phân tích sẽ đắt. Do vậy, chúng tôi chọn tỷ lệ etanol là 10 % và tiến hành khảo sát sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch thuốc thử PAN và phức Mn(II) - PAN :

a. Lấy 1ml thuốc thử PAN có nồng độ $5 \cdot 10^{-3}$ M (pha trong cồn tuyệt đối) cho vào bình định mức 10ml, thêm 1ml đệm $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ có pH=9, định mức bằng nước cất 2 lần và để yên 10 phút sau đó đo phổ hấp thụ ánh sáng từ bước sóng 400-650nm, dung dịch so sánh là nước cất 2 lần.

b. Với phức Mn(II)-PAN, tiến hành tương tự phân trên, nhưng sau khi cho thuốc thử thêm vào đó 1ml Mn(II) có nồng độ 1.10^{-4} M, lắc đều, định mức, để yên 10 phút rồi đo phổ hấp thụ ánh sáng ở bước sóng 400-650nm. Kết quả khảo sát được biểu diễn trên hình 1.

Như đã thấy trên hình 1, thuốc thử PAN có cực đại hấp thụ ở bước sóng 470nm, còn phức Mn(II)-PAN có 2 cực đại hấp thụ, một ở bước sóng 470-480nm, gần trùng với cực đại hấp thụ của PAN, còn cực đại kia ở 570-580nm.

Tại bước sóng 580nm, độ hấp thụ của PAN gần bằng không, nên giá trị đo được chính là mật độ quang của phức Mn(II)-PAN tạo thành. Vì vậy, chúng tôi chọn bước sóng 580nm để khảo sát độ hấp thụ quang của phức Mn(II)-PAN trong các thí nghiệm tiếp theo.



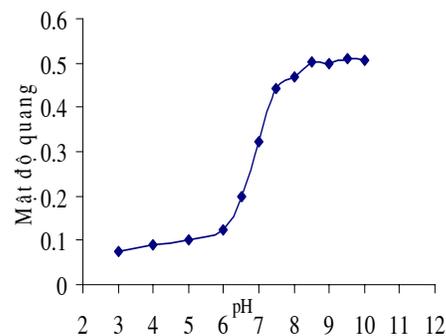
Hình 1. Phổ của thuốc thử PAN (5.10^{-4} M); phức Mn(II)-PAN ($Mn(II) = 10^{-5}$ M); pH = 9

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự tạo phức

Để tìm điều kiện tối ưu cho phản ứng tạo phức giữa Mn(II) với PAN, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của pH: chuẩn bị dãy dung dịch có pH thay đổi từ 3-10, nồng độ thuốc thử PAN là 5.10^{-4} M, nồng độ Mn(II) là 10^{-5} M, mật độ quang được đo ở bước sóng 580nm.

Kết quả được biểu diễn trên hình 2.

Theo kết quả trên hình 2, phức Mn(II)-PAN tạo thành tốt nhất trong khoảng pH= 8,5 - 9,5, ở giá trị pH này cường độ hấp thụ quang của dung dịch cao và ổn định, vì vậy chúng tôi chọn pH = 9,0 cho các nghiên cứu tiếp theo.

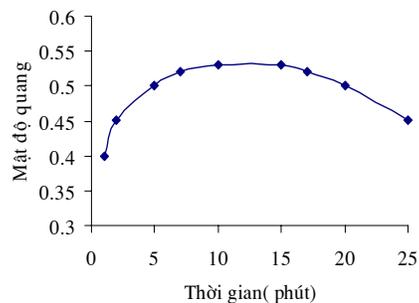


Hình 2: Sự phụ thuộc mật độ quang của phức Mn - PAN vào pH

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự tạo phức

Cho vào bình định mức 10ml, 1ml dung dịch đệm pH=9, 1ml thuốc thử PAN có nồng độ 5.10^{-3} M và 1ml Mn(II) có nồng độ 1.10^{-4} M, định mức bằng nước cất 2 lần, thời gian đo sau 1 phút kể từ khi cho Mn(II) vào và đo ở bước sóng 580nm. Kết quả khảo sát được trình bày trên hình 3.

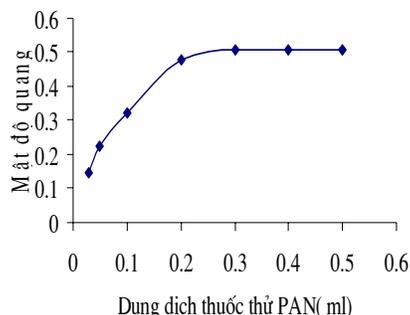
Kết quả trên hình 3 cho thấy, phức Mn(II)-PAN tạo thành hoàn toàn và bền màu trong khoảng từ 5- 17 phút, nên chúng tôi chọn thời gian đo phức màu là 10 phút.



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

3.4. Xác định thành phần và hệ số hấp thụ phân tử gam của phức

Thành phần phức được xác định theo phương pháp biến đổi liên tục một trong hai tác nhân. Trong thí nghiệm này, đã chuẩn bị dãy dung dịch thuốc thử PAN có nồng độ thay đổi từ 0-0,6.10⁻⁵M, nồng độ Mn(II) = 10⁻⁵ M cố định, pH=9, thời gian tiến hành đo quang là 10 phút sau khi chuẩn bị xong dung dịch. Kết quả biểu diễn sự phụ thuộc giữa giá trị mật độ quang của phức Mn(II) - PAN và nồng độ thuốc thử PAN được trình bày trên hình 4.



Hình 4. Sự phụ thuộc D-C_{PAN}

Trên hình 4 cho thấy phức tạo thành có thành phần 1: 2. (Mn(II) : PAN=1:2). Dựa vào thực nghiệm, đã tính được hệ số hấp thụ phân tử là 0,05

3.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của ion cản và cách loại trừ

Theo tài liệu thì thuốc thử PAN ngoài Mn(II) còn tạo phức với một số ion kim loại như Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Hg(II), Ni(II)[5,6]. Hằng số bền của một số phức ion kim loại với PAN: logK[Mn(PAN)₂]=16,4; logK[Cu(PAN)₂]=23,9; logK[Ni(PAN)₂]=25,3; logK[Zn(PAN)] = 10,9[5]. Đồng thời các kim loại này cũng tạo phức với ion CN⁻, nhưng riêng Mn(II) không phản ứng với CN⁻. Hằng số bền của các ion kim loại với ion CN⁻: logβ[Cu(CN)₄]²⁻ = 25; logβ[Ni(CN)₄]²⁻ = 30,1; logβ[Zn(CN)₄]²⁻ = 12,6; logβ[Cd(CN)₄]²⁻ = 18,85[6].

Theo các số liệu trên thì phức của một số ion kim loại với CN⁻ bền hơn phức của các ion kim loại này với PAN. Chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các ion kim loại Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) đến sự tạo phức của PAN với Mn(II) và phương pháp loại trừ: chuẩn bị 10 bình định mức 10ml có [PAN] = 5.10⁻⁴ M, [Mn(II)] = 10⁻⁵ M, pH = 9, từ bình thứ 1 đến bình thứ 5 lần lượt cho các ion kim loại Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) với nồng độ 10⁻⁵ M, định mức bằng nước cất 2 lần, đo sau 10 phút ở bước sóng 580nm. Từ bình thứ 6 đến bình thứ 10 tiến hành tương tự như phần trên nhưng sau khi cho các ion kim loại thêm vào đó 1m [CN⁻] = 10⁻² M. Kết quả thực nghiệm cho thấy khi trong dung dịch có các ion Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), thì mật độ quang của phức Mn(II) - PAN bắt đầu thay đổi khi nồng độ ion [Mn] : [Cd] = 15 lần, [Mn] : [Cu] = 2,5 lần, [Mn] : [Pb] = 16, [Mn] : [Zn] = 1,0, khi thêm [CN⁻] = 10⁻³ M vào dung dịch thì loại trừ được ảnh hưởng của các ion kim loại đó.

Kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 2.

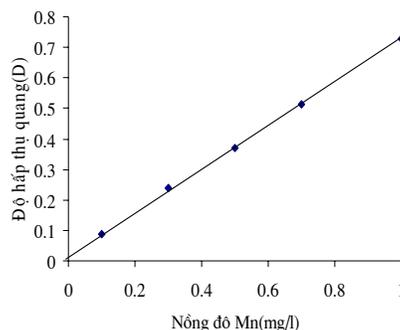
Bảng 2. Sự phụ thuộc mật độ quang của phức Mn(II)-PAN vào các ion ảnh hưởng khi không có và khi có chất che CN⁻

STT	Các ion ảnh hưởng (10 ⁻⁵ M)	Mật độ quang(D)	
		Không có CN ⁻	Có CN ⁻ 10 ⁻³ M
1	Pb	1,02	0,52
2	Cu	0,94	0,49
3	Cd	1,11	0,51
4	Zn	0,88	0,49
5	Ni	0,80	0,52

3.6. Xây dựng đường chuẩn xác định Mn(II)

Cho vào bình định mức 10 ml, 1ml dung dịch đệm pH=9, 1ml thuốc thử PAN có nồng độ $5.10^{-3}M$ và, nồng độ Mn(II) thay đổi trong khoảng 0,1 - 1,0mg/l, định mức bằng nước cất 2 lần, để yên 10 phút rồi đo mật độ quang ở bước sóng 580nm. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên hình 5.

Từ hình 5 có thể thấy độ hấp thụ quang tuân theo định luật Beer trong khoảng nồng độ Mn^{2+} từ 0,1 - 1,0mg/l. Kết quả này khẳng định có thể xác định hàm lượng Mn^{2+} trong thực tế với giới hạn phát hiện (LOD) là 0,02mg/l.



Hình 5. Sự phụ thuộc D- C_{Mn}

3.7. Xác định Mn^{2+} trong một số mẫu thực tế.

Áp dụng các điều kiện tối ưu đã tìm được trên, chúng tôi đã xác định hàm lượng Mn(II) trong một số mẫu nước ngầm Hà Nội.

Quy trình phân tích: Lấy 7,5 ml mẫu nước, cho thêm 0,5 ml NaCN $10^{-3}M$, 1,0 ml dung dịch PAN $5.10^{-3}M$ pha trong cồn tuyệt đối, 1ml dung dịch đệm pH = 9. Sau 10 phút đo mật độ quang ở bước sóng 580nm. (Nếu nồng độ Mn^{2+} lớn hơn 1,0mg/l thì cần pha loãng). Kết quả phân tích 10 mẫu nước ngầm khu vực Hà Nội được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3: Kết quả phân tích Mn(II) trong nước ngầm ở khu vực Hà Nội

STT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng Mn(II) (mg/l) (theo pp trắc quang)	Hàm lượng Mn(II) (mg/l) (theo pp AAS)
1	T1	0,10	0,09
2	T2	0,25	0,27
3	T3	0,10	0,12
4	T4	0,20	0,19
5	T5	<0,02	<0,01
6	T6	0,25	0,26
7	T7	0,50	0,51
8	T8	0,05	0,04
9	T9	0,10	0,11
10	T10	3,15	3,20

Những kết quả thu được chỉ ra rằng phương pháp so màu với chỉ thị PAN có độ tin cậy cao, hoàn toàn thích hợp để phân tích ion Mn(II) trong các mẫu thực tế được.

3.8. Chế tạo KIT kiểm tra hàm lượng Mn(II)

Dựa trên các kết quả nghiên cứu trình bày trên, chúng tôi đã chế tạo KIT kiểm tra hàm lượng Mn(II) tại hiện trường. Để sự thay đổi màu giữa các nồng độ Mn(II) trong dung dịch có thể phân biệt bằng mắt thường, chúng tôi đã chọn dãy dung dịch để làm bảng màu chuẩn là: 0,0 ; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 mg/l.

Cách xác định ion Mn(II) bằng KIT chế tạo được: lấy 1 lượng mẫu cần phân tích là 5ml, thêm 3 giọt dung dịch che CN⁻ (ddA), thêm 5 giọt dung dịch đệm pH= 9 (ddB) và 5 giọt PAN (ddC). Sau 10 phút so sánh màu trong ống nghiệm với màu trên bảng chuẩn.

4. Kết luận

1) Đã nghiên cứu sự tạo phức của Mn(II) với thuốc thử PAN trong môi trường nước- etanol bằng phương pháp trắc quang. Kết quả cho thấy phương pháp có độ tin cậy cao, có thể áp dụng để xác định Mn(II) trong các môi trường nước.

2) Đã áp dụng kết quả nghiên cứu sự tạo phức MN(II)-PAN để chế tạo bộ KIT kiểm tra nhanh nồng độ Mn(II) trong môi trường nước.



Hình 6: KIT kiểm tra nhanh hàm lượng Mn(II) sản xuất được

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. K. Tarafder, R.K. Mondal, L.Kumkal, P. Murugan and D. P. S. Rathore. Liquid-Liquid Extraction and Spectrophotometric determination of Mn(II) in Geochemical samples. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **49** (2004), pp. 251-258.
2. M.Noroozifar and M. Khorasani-Motlagh. Flow-Injection system for the Spectrophotometric Determination of Mn(II), using Sodium Bismuthate as an Oxidant and Sym-diphenylcarbazide as a complexing Agent, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **49** (2004), pp. 405-413.
3. Michel Hoenig and Paul Van Hoeyweghen. Direct Determination of Manganese in Sea Water by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with Deuterium Background Correction using a Platform and Platinum Matrix Modifier, *Institute for Chemical Research*, N. AA-67(1965), pp 1-5.
4. Phạm Luận, Nguyễn Xuân Dũng, *Sách pha chế dung dịch*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1987, 67 tr.
5. E. Gorodkiewicz and Z. Figaszewski. Study on the Stability and Formation Rate of the Complex Compounds of Ni(II), Cu(II), Hg(II) with PAN by Potentiometric and Spectrophotometric Methods. *Chemical analysis*, vol. **45**(2000), N^o6, pp.867-879.
6. Ю. Ю. Лурье. *Справочник по аналитической химии*. Изд. Химия, Москва, 1971, 173с.