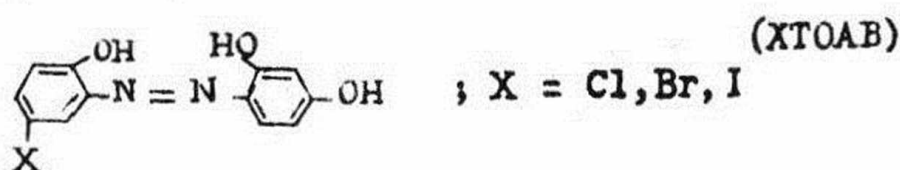


Lâm Ngọc Thụ *, Nguyễn Thị Huệ, Phạm Văn Tinh

NGHIÊN CỨU TƯƠNG TÁC GIỮA CÁC DẪN XUẤT HALOGEN CỦA TRIOXYAZOBENZEN VỚI H₂O₂ DƯỚI TÁC DỤNG XÚC TÁC CỦA Mn(II) VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG VÀO PHÂN TÍCH

MỞ ĐẦU

Ở bài trước [1] chúng tôi đã trình bày thành quả nghiên cứu ứng dụng thuốc thử Trioxyazobenzene (TOAB) trên cơ sở phản ứng của nó với H₂O₂ dưới tác dụng xúc tác của ion Mn²⁺ cho phép xác định động học đo quang lượng nhờ nguyên tố này. Các dẫn xuất thế halogen TOAB có công thức chung là:



được tổng hợp theo [2] vẫn chưa được nghiên cứu. Trong công trình này sẽ khảo sát mức độ phổ hấp thụ của chúng trong dung dịch và khả năng phản ứng tương tự TOAB với H₂O₂ nhằm ứng dụng tất cả dãy thuốc thử này vào phương pháp động học đo quang một hướng triển vọng phát huy độ nhạy cao để xác định vết nguyên tố.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Tất cả các hóa chất, máy đo và điều kiện thí nghiệm tương tự như ở [1]. Riêng các thuốc đã được tổng hợp và tinh chế theo [2] pha thành dung dịch như sau:

CITOAB	10 ⁻³ M : 0,1225g/500ml
BrTOAB	10 ⁻³ M : 0,1545g/500ml
I TOAB	10 ⁻³ M : 0,1780g/500ml

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

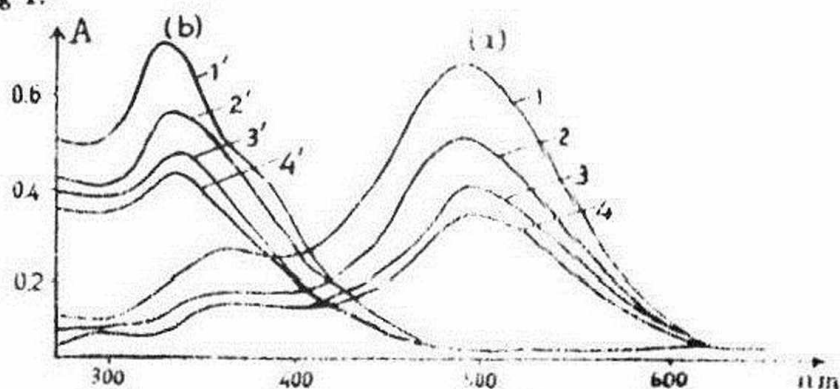
1. Phổ hấp thụ của dung dịch các thuốc thử XTOAB và sản phẩm oxy hóa chúng bởi H₂O₂/Mn(II).

Trên hình 1, dẫn ra phổ hấp thụ của mỗi chất màu BrTOAB, CITOAB, ITOAB và cả TOAB và sản phẩm oxy hóa chúng trong môi trường kiềm, bởi H₂O₂ với tác dụng xúc tác Mn(II).

Những khảo sát tỉ mỉ hơn cho thấy, với tất cả các thuốc thử kể trên, khi pH môi trường thay đổi trong khoảng 10-12,5 (đệm Borax-KOH) cả cường độ lẫn vị trí cực đại hấp thụ đều thay đổi ở mỗi thuốc thử. Nếu so sánh vị trí λ_{max} giữa các thuốc thử với nhau sự khác

ở vài nm và theo xu hướng từ BrTOAB, là chất hấp thụ mạnh nhất có $\lambda_{max} = 500$ nm, tới AB, là chất hấp thụ kém nhất có $\lambda_{max} = 504-505$ nm.

Về cường độ hấp thụ, thể hiện qua hệ số hấp thụ phân tử trung bình của mỗi thuốc thử tại 10,8 được nêu ở bảng 1.



Hình 1: Phổ hấp thụ của dung dịch BrTOAB, TOAB, ClTOAB, ITOAB và sản phẩm oxy hóa chúng bởi $H_2O_2 + Mn(II)$, kí hiệu $SP_{x}(R)$

a) $C_R^0 = 2.10^{-6}M$: 1 - BrTOAB; 2 - TOAB; 3 - ClTOAB; 4 - ITOAB

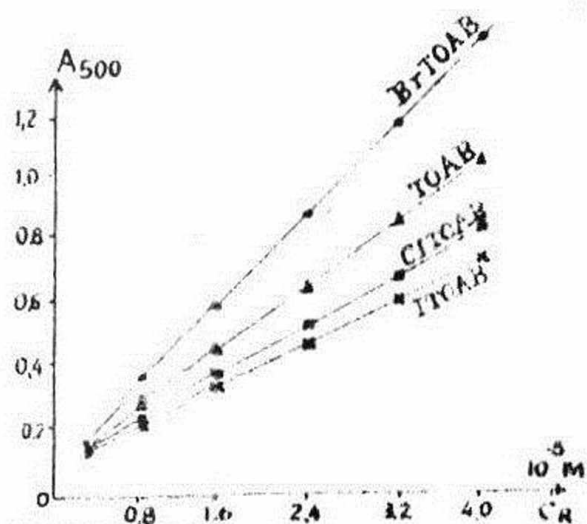
b) $C_R^0 = 4.10^{-6}M$: 1' - SP(BrTOAB); 2' - SP(TOAB); 3' - SP(ClTOAB); 4' - SP(ITOAB)

Nói chung ở tất cả các thuốc thử đang nghiên cứu đều có sự phụ thuộc tuyến tính giữa độ thụ (tại λ_{max}) và nồng độ của chúng trong vùng $< 4.10^{-6}M$. Đây là điều cần thiết thuận lợi những tính toán động học và ứng dụng phân tích sau này-xem hình 2.

Bảng 1

ε đại hấp thụ λ_{max} và hệ số hấp thụ phân tử trung bình của các thuốc thử

thuốc thử	λ_{max}	ϵ
TOAB	500	33.000
ClTOAB	500	26.000
BrTOAB	502	20.000
ItoAB	504	17.000



Hình 2. Sự phụ thuộc mật độ quang dung dịch vào nồng độ của mỗi thuốc thử ở pH 10,8

Khi thêm vào dung dịch của mỗi thuốc thử lượng nhỏ $Mn(II)$ ($< 10^{-7}M$) dạng phức hấp thụ dung dịch mới, về cơ bản ít thay đổi. Song khi có lượng $Mn(II)$ lớn bằng hoặc hơn về số mol thuốc thử, ta thấy sự giảm cường độ hấp thụ và vàng cực đại "peak" hấp thụ hơi nhỏ khi phía sóng ngắn hơn.

Sản phẩm oxy hóa các dẫn xuất XTOAB bởi $H_2O_2/Mn(II)$ cũng tương tự TOAB, không hấp thụ đáng kể ở vùng 500nm, mà có cực đại ở $\sim 350nm$.

2. Phản ứng chỉ thị giữa các dẫn xuất XTOAB với H_2O_2

Trong bài trước chúng ta đã được thấy TOAB là tác nhân khử nhưng phản ứng rất chậm (riêng H_2O_2). Các dẫn xuất thế halogen của thuốc thử này cũng có tính chất tương tự. Và khi mật lượng nhỏ $Mn(II)$ phản ứng kiểu trên của XTOAB cũng được tăng tốc độ rất đáng kể.

Trên hình 3 minh họa những đường động học phản ứng của ClTOAB với H_2O_2 ; đồng thời trên đó ta cũng thấy một đường động học (2) phản ứng có xúc tác Mn(II).

Trên hình 4 minh họa những đường động học phản ứng của BrTOAB với H_2O_2 thay đổi. Với ClTOAB và TOAB ta cũng thu được hiệu ứng tương tự. Qua hình này, ta thấy ngoài sự khác biệt rõ rệt giữa tốc độ phản ứng nền

tốc độ phản ứng nền (với riêng H_2O_2 không xúc tác) và phản ứng có xúc tác Mn(II), ta còn thấy sự thay đổi tốc độ phản ứng theo nồng độ thuốc thử màu, đặc biệt rõ khi có Mn(II). Thực nghiệm cho ta rút ra một qui luật với tất cả các thuốc thử màu này (BrTOAB, ClTOAB, ITOAB cũng như TOAB) là khi nồng độ chất màu càng thấp thì tốc độ phản ứng càng cao. Điều này cần biết để chọn lấy vùng nồng độ thuốc thử thích hợp cho phép phân tích động học sau này.

KẾT LUẬN

Đã khảo sát hệ thống phổ hấp thụ và phản ứng chỉ thị của mỗi thuốc thử trong dãy dẫn xuất thế halogen Trioxiazobenzene với sánh hệ số hấp thụ phân tử của các thuốc thử; sơ bộ nêu phản ứng dưới tác dụng xúc tác Mn(II), cho thấy có khả năng nghiên cứu tiếp để sử dụng nhưng dẫn xuất này theo hướng phân tích động học đo quang xác định mangan.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lâm Ngọc Thuý, Phạm Văn Tĩnh, Tạp chí Hóa học, T. 29, N1, 36 (1991)
2. Nguyễn Thị Huệ, Lương Ngọc Anh, Tạp chí Hóa học, T 27, N 2, 28 (1989).
3. K. B. Yaximirski, "Kineticicheskie metod7 analiza", Khimija, M. 1967

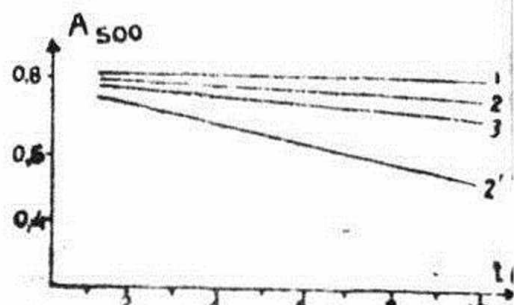
Lâm Ngọc Thuý *, Nguyễn Thị Huệ, Phạm Văn Tĩnh

STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN THE HALOGEN-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF TRIOXYAZOBENZENE AND H_2O_2 UNDER CATALYSIS OF Mn(II) IONS AND POTENTIALS FOR USING THEM IN ANALYSIS

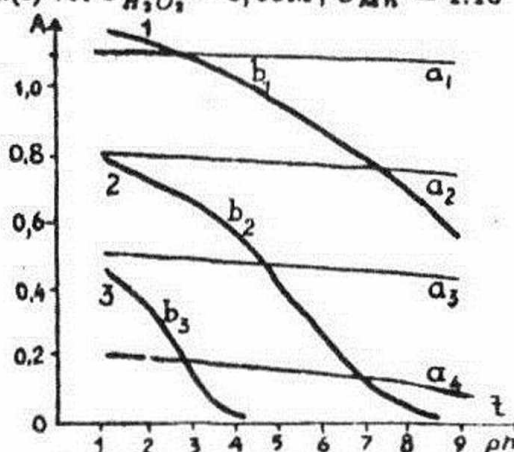
In this article the spectrophotometric characteristics of the trioxiazobenzene and its halogen substituted derivatives have been investigated. The reactions between the abovementioned reagents and H_2O_2 under catalysis of Mn(II) ions have also been studied in order to use them for kinetic determination of this element.

Bộ môn HPT - DHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-10



Hình 3: Những đường động học phản ứng chỉ thị nền giữa ClTOAB và H_2O_2 : 1; 2; 3 ở $C_{H_2O_2}^0 = 0,02; 0,05; 0,1M$ và phản ứng có xúc tác Mn(II) với $C_{H_2O_2}^0 = 0,05M, C_{Mn} = 1.10^{-7}$



Hình 4: Động học phản ứng của BrTOAB nồng độ khác nhau với H_2O_2 khi không có Mn và có Mn(b)

- $C_{H_2O_2}^0 = 0,02M; C_{Mn} = 4.10^{-7}M$
 1(a,b) $C_{BrTOAB}^0 = 3,2.10^{-6}M$;
 2 - $C_{BrTOAB}^0 = 2,4.10^{-6}M$;
 3 - $C_{BrTOAB}^0 = 1,6.10^{-6}M$;
 4 - $C_{BrTOAB}^0 = 0,8.10^{-6}M$