

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC CỦA (BENZOIC AXIT)(AZO) PHENYLCALIX[4]AREN (BPC) VỚI CHÌ VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHÂN TÍCH

Đến Tòa soạn 18-6-2009

NGUYỄN THỊ NGỌC LÊ¹, LÂM NGỌC THỤ², LÊ VĂN TẤN³

¹Khoa Tự nhiên, trường Cao đẳng Sư phạm Kon Tum

²Khoa hóa, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

³Trường Đại học Công nghiệp Tp. Hồ Chí Minh

ABSTRACT

Lead is a toxic heavy metal that is known to have varied effects on human health. For example, it can adversely affect many organ systems and contribute to numerous conditions such as high blood pressure; anemia, kidney damage, impaired hearing, and mental retardation. Currently, spectrophotometric methods are more often used because of their simplicity and low cost. Although a lot of chromogenic reagents for Pb^{2+} detection have been reported, none of the reagents was prepared by attaching a chromogenic moiety to a platform of a macrocyclic compound, such as calixarene. It was found that the compound showed the high sensitivity and selectivity toward Pb^{2+} . In basic media, compound shows strong binding ability to Pb^{2+} ion. Based on the method of continuous variation, calixarene formed a 1:1 complex with Pb^{2+} ion. Beer's law is obeyed in the range of 2.0×10^{-6} - 2.4×10^{-5} mol L⁻¹ of Pb^{2+} . The apparent molar absorptivity (ϵ) of 1- Pb^{2+} complex was 1.89×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹ at 440 nm, and the detection limit is 1.6×10^{-6} mol L⁻¹. In this work, a very simple and highly selective method for the determination of lead was developed. The proposed method was applied to the determination of trace amount of Pb^{2+} in certified samples.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Calixaren là hợp chất hình thành do phản ứng trùng ngưng không hoàn toàn của phenol và fomandehyt. Nó được mô tả như những lọ hoa có tính linh hoạt, tiện ích và dễ dàng tổng hợp [1]. Calixaren, xuất hiện sau crow ete và ciclodextrins như là thế hệ thứ ba của hợp chất "siêu phân tử". Các nhà tổng hợp hữu cơ đã nghiên cứu phát triển các hợp chất của calixarene dưới nhiều hình thức khác nhau [1, 2]. Các ứng dụng của chúng rất phong phú và đa dạng, tuy nhiên phải kể đến là dùng để thu hồi các nguyên tố phóng xạ và Cs, W, các ion trong

nước thải của các nhà máy nguyên tử hạt nhân; chế tạo các điện cực chọn lọc; các phản ứng chuyển pha; là chất ổn định cho các hợp chất polime; dùng để tách phân chia các phân tử hữu cơ trung tính; xúc tác cho quá trình thủy phân, chế tạo màng [2, 3].

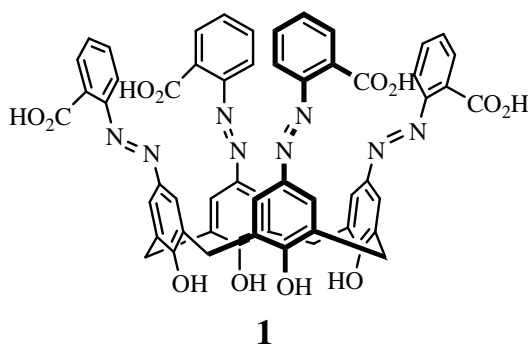
Trong số các kim loại nặng, chì là nguyên tố gây ô nhiễm môi trường mà nguồn xuất phát từ pin, dầu xăng, sơn. Chì được biết là nguyên nhân của các bệnh liên quan đến tiêu hóa, thần kinh, tim và sự căng thẳng. Đặc biệt nó nguy hiểm cho trẻ em, nhất là nó dẫn đến sự chậm phát triển. Bởi vậy, sự phát triển của những phương pháp phát hiện nguyên tố này trong các

đối tượng cũng là vấn đề mà các nhà hóa học quan tâm. Hiện nay, phân tích chì chủ yếu bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử hoặc phương pháp phát quang. Đối với phương pháp đo quang, người ta thường xác định chì bằng các thuốc thử ammoni *N*-(dithiocarboxy)sarcosine, 1,1,1-trifluoro-4-mercapta-4-(2-thienyls)-but-3-one, porphyrin, Chrome azurol S, hoặc dithizon. Mặc dù nhiều thuốc thử nhưng chưa có công trình nào nghiên cứu liên quan đến hợp chất azo calixarene để phân tích ion chì bằng phương pháp đo quang [4 - 7].

Trong những công trình trước chúng tôi đã công bố tổng hợp thuốc thử, tính chất phân tích, khả năng tạo phức của chúng [8]. Trong công trình này chúng tôi giới thiệu phức của BPC với chì, khả năng ứng dụng vào phân tích và áp dụng vào phân tích mẫu thực tế.

II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

Thuốc thử 5,11,17,23-*tetra*[(2-benzoic acid)(azo)phenyl]calixarene (BPC) (hình 1) được tổng hợp và nghiên cứu các tính chất ở [8]. Dung dịch của thuốc thử được pha trong các dung môi theo tỉ lệ 1:1 và nồng độ ban đầu là 10^{-3} M, các dung dịch dùng nghiên cứu pha loãng 10 hoặc 100 lần bằng nước cất.



Hình 1: Công thức cấu tạo của thuốc thử BPC

Các ion kim loại được sử dụng dưới dạng muối peclorat, nồng độ 10^{-2} M, các dung dịch loãng hơn được pha loãng bằng nước cất. Các hóa chất được dùng là tinh khiết phân tích.

Dung dịch đệm có pH từ 10 đến 11 được

chuẩn bị bằng hệ $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaOH}$ và pH = 12 - 13 bằng KCl-NaOH . Để xác định thành phần phức chúng tôi sử dụng phương pháp tỉ số mol. Xác định hằng số bền của phức chúng tôi sử dụng phương pháp *Benesi-Hildebrand* [11].

$$\frac{1}{(A - A_0)} = \frac{1}{(A_{sat} - A_0)} + \frac{1}{(A_{sat} - A_0).K.[Guest]}$$

Ở đây K là hằng số bền, A là mật độ quang của dung dịch khi thay đổi nồng độ ion kim loại, A_0 là mật độ quang của thuốc thử khi không có ion kim loại, A_{sat} là mật độ quang tại điểm bão hòa và $[Guest]$ là nồng độ của ion kim loại.

Phần mềm mô phỏng ArgusLab 4.0 (Mỹ) tương tự như HyperChem 8.0, là một phần mềm xây dựng cấu trúc và tính toán năng lượng, cấu trúc dựa trên cơ sở lý thuyết hóa lượng tử. Giao diện khá đẹp mắt, tính năng được phân thành những nhóm cụ thể và dễ quản lý; môi trường làm việc có thiết kế đồ họa dễ thao tác.

Mẫu nghiên cứu được đo trên máy UV-2450 UV-Visible spectrophotometer của hãng Shimadzu (Nhật bản) ở điều kiện nhiệt độ phòng. Mẫu phân tích được chuẩn bị từ thị xã Kon Tum, vùng đất có trồng nhiều cỏ Vetiver. Mẫu được chia 2 phần, 1 phần dùng cho phân tích một phần gửi đi đối chứng tại Trung tâm dịch vụ phân tích, Tp. Hồ Chí Minh

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát điều kiện tối ưu tạo phức

a) Phổ của phức

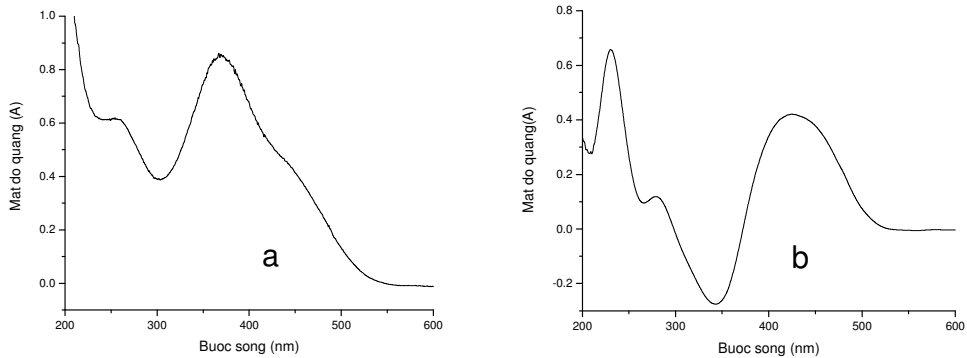
Chuẩn bị trong bình định mức 10 ml các dung dịch có nồng độ thuốc thử $3,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ và dung dịch ion chì là $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, điều chỉnh pH trong khoảng 12 - 13 bằng dung dịch đệm. Để một thời gian cho phức màu ổn định. Đo mật độ quang của dung dịch. Các kết quả được đưa ra trong hình 2.

Trên hình 2a là phổ của thuốc thử BPC với dung dịch so sánh là nước cất ở pH 12 - 13. Nhìn vào đồ thị ta thấy thuốc thử có cực đại hấp thụ ở bước sóng 371 nm. Cũng trong điều kiện này, nếu đo hệ BPC với Pb^{2+} dùng thuốc thử

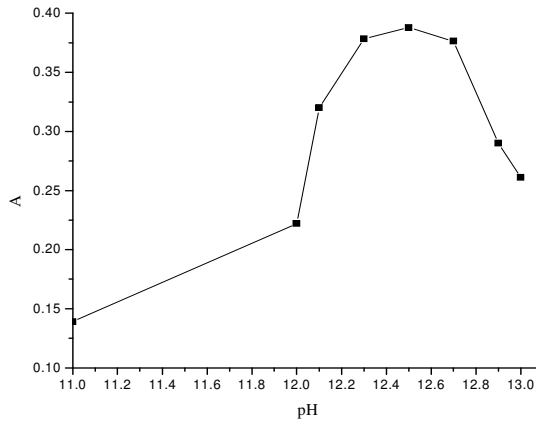
BPC làm dung dịch so sánh phổ hấp thụ được đưa ra ở hình 2b. Từ đồ thị hình 2b cho thấy, ở điều kiện này xuất hiện pic mới tại 440 nm trong khi pic của thuốc thử đã triệt tiêu. Một số tác giả đã nghiên cứu tương tự và ứng dụng cho phân tích crom, niken bằng phương pháp đo quang [3, 4, 7]. Dựa vào tín hiệu này có thể nghiên cứu sự tạo phức của hệ và ứng dụng trong phân tích.

b) Ảnh hưởng của pH

Để khảo sát ảnh hưởng của pH chúng tôi bố trí thí nghiệm như trên nhưng thay đổi giá trị pH. Kết quả cho thấy phức ổn định trong khoảng pH từ 12,3 - 12,7. Chúng tôi chọn pH 12,5 để nghiên cứu các bước tiếp theo. Kết quả được biểu diễn trên hình 3. Chúng tôi đã chọn được hệ đệm cho phản ứng là KCl-NaOH và thể tích dung dịch đệm được dùng là 1,5 - 3,0 ml.



Hình 2: (a) Phổ hấp thụ của thuốc thử ở pH = 12 - 13 dung dịch so sánh là nước cất
(b) Phổ hấp thụ của hỗn hợp thuốc thử-chrom ở pH = 12 - 13 dung dịch so sánh là thuốc thử



Hình 3: Ảnh hưởng của pH (dung dịch chứa $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ thuốc thử và $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$)

c) Ảnh hưởng lượng thuốc thử dư, độ bền của phức và khoảng tuân theo định luật Beer

Trong bình định mức 10 ml, chuẩn bị dung dịch có nồng độ thuốc thử $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ còn nồng độ ion chì $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, thêm 3 ml dung

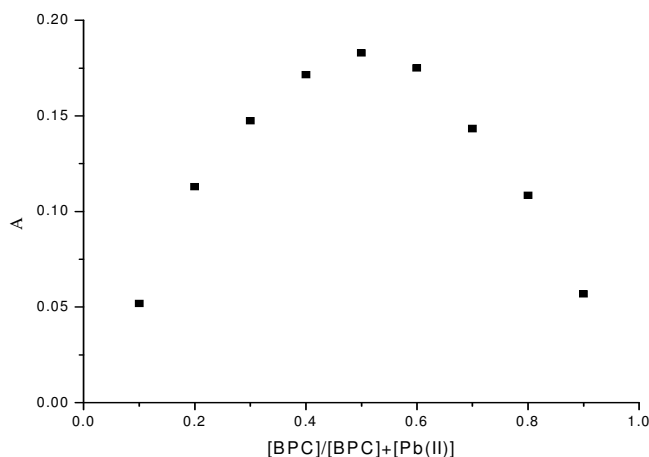
dịch đệm, để phức ổn định sau đó thêm nước cất đến vạch định mức. Đo mật độ quang tại bước sóng 440 nm. Kết quả cho thấy phức ổn định sau 10 phút kể từ khi pha chế và bền trong thời gian từ 2-3 giờ, lượng dư thuốc thử không ảnh

hưởng đến mật độ quang của dung dịch. Hệ số hấp thụ phân tử gam là (ϵ) $1,89 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Trên cơ sở các điều kiện tối ưu đã đưa ra, chúng tôi đã khảo sát khoảng tuyến tính. Phương trình đường chuẩn có dạng $(A) = 0,025 \cdot C(10^{-6} \text{ molL}^{-1} \text{ của } \text{Pb}^{2+}) + 0,021$ ($n = 8, r = 0,99$) và khoảng tuân theo định luật Beer là $2,0 \cdot 10^{-6} - 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$, giới hạn phát hiện là $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ ($S/N = 3$).

2. Xác định thành phần phức và thảo luận về cơ chế phản ứng

Pha một dãy các dung dịch phức Pb(II)-BPC trong các bình định mức 10,0 mL sao cho các dung dịch sau khi định mức có pH 12,5 và có nồng độ Pb(II) và BPC thay đổi sao cho trong tất cả các bình tổng nồng độ của chì và BPC đều bằng $3,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Đo mật độ quang tại bước sóng 440 nm.



Hình 4: Thành phần phức xác định bằng phương pháp đồng phân tử gam

3. Khả năng chiết trong các dung môi hữu cơ

Chúng tôi đã sử dụng các dung môi như: benzen, cloroform, toluen, isoamylic, butanol để chiết phức. Kết quả cho thấy phức không bị chiết bằng các dung môi này. Như vậy có thể cho rằng phức tồn tại dạng ion trong dung dịch. Chúng tôi đã dùng các chất như tetrabutyl amoni clorua, muối picrat với mục đích trung hòa các điện tích của phức. Kết quả cho thấy hệ có thể chiết được bằng các dung môi hữu cơ như: isoamylic, butanol,... khi có mặt tetrabutyl

Bằng phương pháp đồng phân tử gam chúng tôi đã xác định được phức có tỉ lệ 1:1 (hình 4).

Với cấu tạo của BPC chúng ta có thể dự đoán có 3 khả năng xảy ra: ion chì có thể bị bẫy vào vị trí vòng dưới, ở giữa và ở phía trên. Tuy nhiên vị trí phía dưới do các liên kết hydro giữa các nhóm OH nên khả năng bị bẫy vào vị trí này rất khó. ở vòng trên không có các nhóm có khả năng giữ ion chì, do vậy khả năng bị bẫy vào vị trí giữa và tạo ra liên kết với các nhóm azo. Để minh họa, chúng tôi thử nghiệm mô hình tối ưu của ArgusLab 4.0 (Mỹ) xác định vị trí của ion chì có thể bị bẫy vào. Kết quả cho thấy rằng ion Pb^{2+} bị bẫy vào vị trí giữa của vòng. Các kết quả khá phù hợp với kết luận của Arnaud-Neu và CTV [13]. Bằng phương pháp của Benesi-Hildebrand [9] chúng tôi đã xác định hằng số bền của phức (K) $6,2 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$.

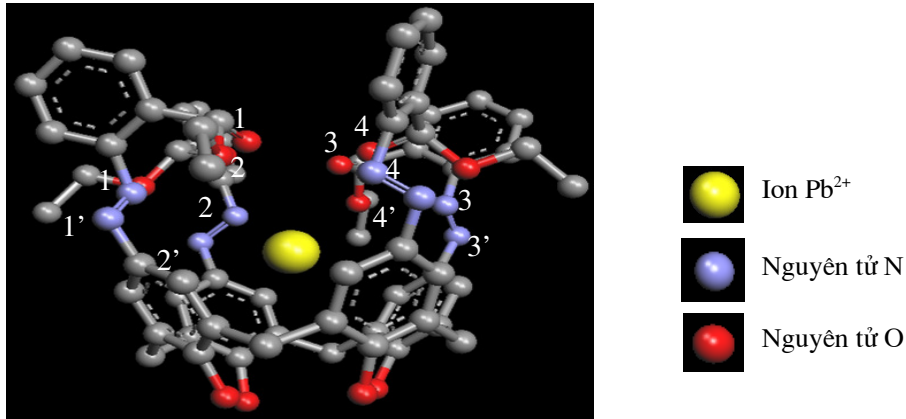
amoni clorua, điều này mở ra hướng nghiên cứu tiếp theo cho chúng tôi trong những công trình sau.

2. Khả năng ứng dụng trong phân tích ảnh hưởng của ion lạ

Để nghiên cứu ảnh hưởng các ion kim loại đến phức chúng tôi bố trí thí nghiệm như trên nhưng thay đổi các ion kim loại $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ với nồng độ

ion kim loại cao gấp nhiều lần, đo mật độ quang các dung dịch. Kết quả cho thấy các ion kim

loại không ảnh hưởng đến phổ của phức.



Hình 6: Cấu hình phức được hình thành khi thử nghiệm bằng chương trình Arguslab 4.0 (Mỹ)

Phân tích mẫu

Chúng tôi chọn mẫu cỏ Vetiver, đất và nước xung quanh khu vực trồng cỏ thuộc tỉnh Kon Tum. Cỏ Vetiver có tên khoa học *Vetiveria zizanioides* L., là loài có khả năng thích nghi rộng với các điều kiện khí hậu và thổ nhưỡng, dễ nhân giống, ít đòi hỏi công chăm sóc. Cỏ Vetiver dạng bụi rậm, lưu niên, phiến lá tương đối cứng, tán lá phân lớn nằm ở phần gốc. Các bẹ lá phủ lên nhau, ép sát và xếp úp vào nhau tạo thành một rào cản cơ học, mật độ của chúng dày trên bề mặt đất sẽ rất hiệu quả trong việc ngăn chặn sự mất dinh dưỡng và xói mòn đất. Nhờ có hệ thống rễ phát triển dày đặc, cỏ Vetiver có khả năng hấp thu một cách có hiệu

quả các khoáng chất có độc tính từ nguồn phân bón và thuốc bảo vệ thực vật gây ô nhiễm trong đất và nước như các chất N, P, Al, Mg, Hg, Cd và Pb. Ngoài ra, cỏ Vetiver còn giúp làm tăng độ phì nhiêu của đất một cách tự nhiên nhờ tác dụng giữ ẩm đất, rễ và thân cỏ mọc dày đặc sẽ giữ lại chất trầm tích (đất, bùn ...) nằm lại trên mặt đất, còn thân, lá và rễ cỏ khi được vùi lấp vào trong đất sẽ phân hủy thành chất hữu cơ làm cho đất trở nên tơi xốp và thoáng hơn, cải thiện được đặc tính cơ học của đất.

Mẫu được công phá bằng hỗn hợp HNO_3 - HF-HClO_4 , sau khi cô cạn và hòa tan bằng dung dịch HNO_3 và pha loãng trong các bình định mức. Kết quả phân tích được đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1: Kết quả phân tích chì bằng thuốc thử PBC

STT	Mẫu	Hàm lượng phân tích được theo công trình này (mg/kg)	Phân tích đối chứng	
			mg/kg	Phương pháp
1	Đất	Rất thấp	Không phát hiện	AAS-Tome II
2	nước	Rất thấp	Không phát hiện	EPA-methode 200.7
3	Cỏ Vetiver	0,98 ± 0,05	0,94	AOAC 985.01

So sánh với các phương pháp khác

Các số liệu so sánh các thuốc thử truyền

thống xác định chì bằng phương pháp quang với thuốc thử PBC được đưa ra ở bảng 2. Những dữ

liệu chỉ ra rằng thuốc thử BPC chọn lọc cao với mục đích phân tích. ion chì và có thể sử dụng thuốc thử BPC cho

Bảng 2: So sánh các phương pháp phân tích Pb [10]

Thuốc thử	$\epsilon_{\lambda}(\text{l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$		Điều kiện
Asenazo III	655	10.10^{-3}	pH = 4,5; tương nước
Dithizon	520	$68,8.10^{-3}$	pH = 8,5; CCl_4
Dithizonecacbammat	340	$9,3.10^{-3}$	pH = 8,5; CCl_4
PAR	520	40.10^{-3}	có mặt NH_2 , tương nước
Sulfacasein	515	20.10^{-3}	pH = 9,2; tương nước
Thuốc thử trong công trình này	440	19.10^{-3}	pH = 12-13, $2,0.10^{-6}$ - $2,4.10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$

IV - KẾT LUẬN

Trên cơ sở phức hình thành của BPC với Pb^{2+} chúng tôi đã khảo sát điều kiện tối ưu của phức. Các kết quả chỉ ra rằng phức hình thành trong môi trường kiềm với pH từ 12,3 đến 12,7, có tỉ lệ 1:1. Khoảng tuân theo định luật Beer: $2,0.10^{-6}$ - $2,4.10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$. Hệ số hấp thụ phân tử gam của phức: (ϵ) $1,89.10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ tại bước sóng 440 nm, giới hạn phát hiện là $1,4.10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Trên cơ sở điều kiện tối ưu chúng tôi đã dự đoán cơ chế phản ứng và ứng dụng thuốc thử vào phân tích mẫu nước và đất tại tỉnh Kontum. Các kết quả cho thấy phương pháp này có độ nhạy không kém gì so với các thuốc thử truyền thống, nhưng ưu thế của nó là không bị các ion kim loại khác gây cản trở.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Y. Inoue, G. W. Gokel. Cation binding by macrocycles: complexation of cationic species by crown ethers; M. Dekker: New York (1990).
2. A. P. DeSilva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice. Chem. Rev., 97, 1515 (1997).
3. L. L. Lu, Jianqun Lu, S. F. Zhu, X. Z. Liu, Z. Z. Xie, X. Yan. Anal. Chim. Acta, 535, 183 (2005).
4. Q. L. Ma, H. M. Ma, Z. H. Wang, M. H. Su, H. Z. Xiao, S. C. Liang. Chem. Lett., 100 (2001).
5. H. M. Chawla, M. Nanda. Arkivoc, 171 (2003).
6. F. Karci, I. Sener, H. Deligoz. Dyes Pigments, 59, 53 (2003).
7. Fikret Karci, Izzet Sener, Hasalettin Deligoz. Azocalixarene (2003).
8. Tae Hyun Kim, Su Ho Kim, Le Van Tan, Yunyan Dong, Hasuck Kim, Jong Seung Kim. Talanta Vol. 74, 1654 - 1658 (2008).
9. H. Benesi, J. H. J. Hildebrand. Am. Chem. Soc., 71, 2703 (1949).
10. K. Ueno, Toshiaki Imamura, K. L. Cheng. Hand book of Organic Analytical Reagents. CRC Press (2000).
11. Lu, Jiangquan, Chen, Rong, He Xiwen. J. Electroanal. Chem., 528, 33 (2002).
12. F. Arnaud-Neu, G. Barrentt, D. Corry, S. Cremin, G. Ferguson, J. F. Gallagher, S. J. Harris, M. A. McKerverey, M. J. Weill. Schwing J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 575 (1997).