

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG TẠO PHỨC CỦA ORTHO-ESTE TETRA AZOPHENYLCALIX[4]AREN (TEAC) VỚI TH(IV)

Đến Tòa soạn 3-3-2009

TRẦN QUANG HIẾU¹, LÊ VĂN TẤN², NGUYỄN NGỌC TUẤN³

¹Bộ môn Hóa - Khoa CNTP-Trường Đại học Công nghệ Sài Gòn

²Trường Đại học Công Nghiệp Tp. Hồ Chí Minh

³Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt

ABSTRACT

A simple, sensitive and selective spectroscopy method was developed for the determination of Thorium based on complexation between Ortho-Ester Tetra azophenyl Calix[4]arene (TEAC) and Th(IV). In acid media, TEAC formed a 1:1 complex with Th(IV). Beer's law was obeyed in the range $2.5 \times 10^{-6} - 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ of Th(IV). The limited of detection was $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. This result could be applied for determining concentration of Thorium in various samples, geological, soil and radioactive waste samples.

Keywords: Chromoionophore; Calixarene; Thorium, Spectroscopy.

I - GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, lĩnh vực hoá học siêu phân tử phát triển rất nhanh chóng và có nhiều ứng dụng quan trọng trong phân tích [1, 2]. Một trong những hướng nghiên cứu được các nhà hoá học quan tâm là tạo ra các hợp chất chứa các nhóm mang màu dựa trên chất gốc calixaren. Từ đây, đã có nhiều công trình nghiên cứu được công bố về phức của các dẫn xuất azocalixaren với các ion kim loại như Ca^{2+} [3] Ni^{2+} [4], Cr^{3+} [5, 6], Ba^{2+} [7] hoặc chiết các ion kim loại bằng dẫn xuất azocalixaren [8 - 11]. Tuy nhiên, phức chất của dẫn xuất azocalixaren với các ion của nguyên tố nhóm đất hiếm ít được nghiên cứu.

Thori là nguyên tố phóng xạ tự nhiên, số thứ tự 90 trong bảng tuần hoàn, có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực hạt nhân. Hàm lượng Thori trong các mẫu phân tích được xác định bằng nhiều phương pháp khác nhau như tạo phức màu với thuốc thử Asenazo (III) [13, 16], hoặc với thuốc

thử Desmethyl-desferri-thiocin [19] |. Hiện nay, phương pháp phân tích thường được sử dụng là phân tích kích hoạt neutron (NAA) [14, 15], khối phổ- cao tần cảm ứng plasma (ICP-MS) [17, 18] hoặc quang phổ phát xạ-cao tần cảm ứng plasma (ICP-AES) [20].

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu khả năng tạo phức chọn lọc của thuốc thử *ortho*-ester tetra azophenylcalix[4]aren (TEAC) với ion Th(IV) và khả năng ứng dụng trong phân tích.

II - THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Các hoá chất sử dụng trong thí nghiệm đều đảm bảo độ tinh khiết phân tích.

- Axit nitric HNO_3 nồng độ 65%; metanol (MeOH), axeton nitril (MeCN), (P.A) Merck.

- $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A) được cung cấp bởi cơ quan năng lượng nguyên tử quốc tế (IAEA); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (P.A); $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; CH_3COOH ; NaOH rắn; NaNO_3 rắn; axit picric; tetrabutylamoni bromua (P.A) Merck.

2. Thiết bị

- Máy quang phổ UV-VIS hai chùm tia Lambda 25 của hãng Perkin Elmer (Mỹ).

- Máy phổ cộng hưởng từ $^1\text{H-NMR}$ DPX 400 và phổ $^{13}\text{C-NMR}$ Bruker AVANCE-600.

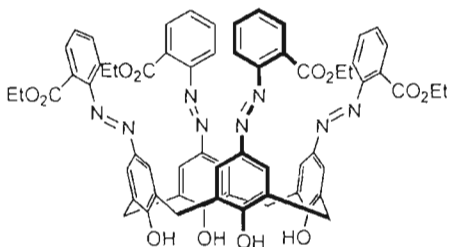
FT-NMR 600 Mz (Đức); Phổ FT-IR được đo trên máy FT-IR 1000 của hãng Perkin Elmer (Mỹ).

- Máy cất nước 2 lần của hãng Hamilton (Anh); Cân phân tích Afcoset, độ nhạy 10^{-5} gam (Ấn Độ), máy đo pH Thermo Orion- 290 (Mỹ).

- Các dụng cụ thủy tinh: pipet các loại từ 1 - 25 ml, ống đong, bình định mức, bình tam giác, cốc, phễu chiết các loại, phễu lọc, chén platin, micropipet loại 1 - 25 μl , 50 μl , 100 μl , 500 μl , 1000 μl , các bình, lọ polyetylen (PE) đựng mẫu... được mua từ hãng Merck.

3. Pha dung dịch chuẩn

Thuốc thử 5,11,17,23-tetra[(2-ethyl acetoethoxyphenyl)(azo)phenyl]calix[4]aren hay gọi theo tên thường là *ortho*-este tetra azophenylcalix[4]arene (TEAC) (xem hình 1) được tổng hợp bằng cách cho calix[4]aren tác dụng với 2-aminobenzoat khi có mặt của NaNO_2/HCl ở nhiệt độ thấp. Sản phẩm được tinh chế để đạt độ tinh khiết phân tích; thành phần và cấu trúc được xác định bằng các phương pháp MS, $^1\text{HNMR}$, FT-IR [12].



Hình 1: Thuốc thử TEAC

- *Dung dịch chuẩn TEAC*: Cân chính xác 0,1126 gam thuốc thử TEAC rồi cho cốc 50 ml, thêm từ từ dung dịch hỗn hợp gồm $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$

(7:3 về thể tích) khuấy đều. Sau đó chuyển vào bình định mức 100 ml, định mức tới vạch thu được dung dịch thuốc thử có nồng độ 10^{-3} M.

- *Dung dịch chuẩn Th(IV)*: Cân chính xác 0,5602 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết cho vào cốc thủy tinh 100 ml. Sau đó thêm nước cất hai lần rồi hoà tan. Chuyển định lượng vào bình định mức 1000 ml rồi thêm nước cất hai lần đến vạch ta được dung dịch chuẩn $\text{Th}(\text{IV})$ 10^{-3} M. Các dung dịch có nồng độ loãng hơn được pha từ dung dịch gốc này.

- Các dung dịch đệm có pH = 3 - 6 được pha từ dung dịch CH_3COOH 0,1 M và NaOH 0,1 M.

- Các dung dịch UO_2^{2+} ; Eu^{3+} ; La^{3+} ; Pb^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Sm^{3+} ... được pha từ muối nitrat tương ứng.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Phổ hấp thụ

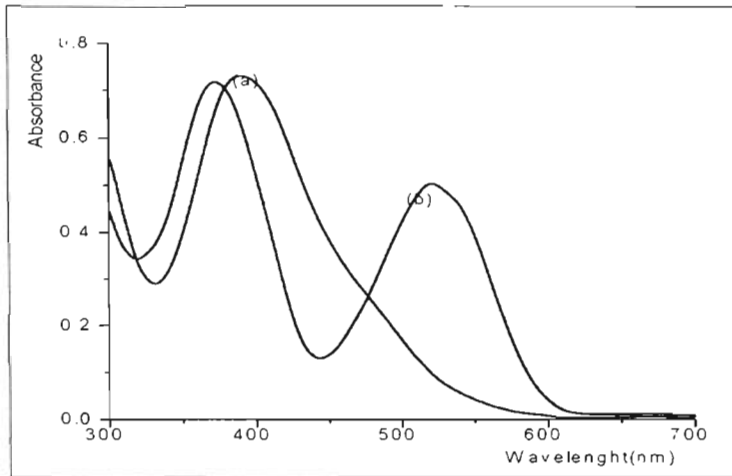
- *Dung dịch thuốc thử*: Dùng micropipet cho 200 μl thuốc thử TEAC vào bình định mức 10 ml, sau đó thêm 2 ml dung dịch đệm axetat, thêm dung dịch hỗn hợp $\text{MeOH}+\text{H}_2\text{O}$ (7:3 về thể tích) tới vạch, thu được dung dịch thuốc thử nồng độ $2 \cdot 10^{-5}$ M, khảo sát phổ hấp thụ của dung dịch này, dung dịch so sánh là nước cất.

- *Dung dịch nghiên cứu*: Cho 200 μl thuốc thử TEAC 10^{-3} M vào bình định mức 10 ml, sau đó thêm 2 ml dung dịch đệm axetat có pH = 4,5, tiếp tục cho thêm 200 μl dung dịch $\text{Th}(\text{IV})$ 10^{-3} M, định mức bằng dung dịch hỗn hợp $\text{MeOH}+\text{H}_2\text{O}$ (7:3) tới vạch, khi đó nồng độ của TEAC và $\text{Th}(\text{IV})$ là $2 \cdot 10^{-5}$ M. Dung dịch chuyển dần từ màu vàng sang màu hồng. Sau khi màu ổn định, chúng tôi tiến hành đo phổ hấp thụ, dung dịch so sánh là nước cất.

Trong môi trường axit, phổ hấp thụ của thuốc thử TEAC đạt giá trị cực đại tại bước sóng 385 nm. Giá trị này phù hợp với bước nhảy của electron $\pi \rightarrow \pi^*$ và của electron $n \rightarrow \pi^*$ của nhóm $-\text{N}=\text{N}-$. Kết quả này cũng rất phù hợp với các công trình liên quan đã được công bố trước đây [3 - 6]. Phổ hấp thụ của hệ TEAC- $\text{Th}(\text{IV})$ xuất hiện 2 pic tại các bước sóng 376 nm và 520 nm (đường b). Độ dời pic hấp thụ cực đại của hệ so với thuốc thử TEAC ở dạng tự do lên đến 135

nm, là một tín hiệu tốt để tiến hành nghiên cứu các điều kiện tối ưu. Vì vậy, ở các thí nghiệm

sau chúng tôi đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 520 nm.



Hình 2: Phổ của thuốc thử TEAC và hệ TEAC-Th(IV) tại pH = 4,5

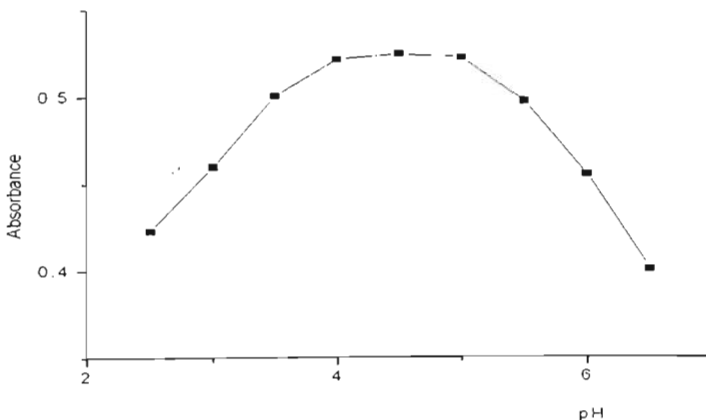
(a) Phổ của TEAC $2 \cdot 10^{-5}$ M với phong so sánh là nước cất;

(b) Phổ của phức TEAC-Th(IV) $2 \cdot 10^{-5}$ M tại pH = 4,5 với phong so sánh là nước cất

2. Ảnh hưởng của pH và dung môi tới phổ hấp thụ của hệ

Chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của pH đến phổ hấp thụ của hệ TEAC-Th(IV). Giá trị pH ảnh hưởng rất nhiều đến quá trình tạo phức của ion kim loại. Trong môi trường kiềm các ion nguyên tố đất hiếm và phóng xạ thường ưu tiên cho quá trình tạo phức hydroxo hoặc tạo kết tủa khi nồng độ các ion đủ lớn. Vì vậy, chúng tôi chọn môi trường axit để nghiên cứu.

Chuẩn bị các dung dịch nghiên cứu tương tự như trên và điều chỉnh pH của hệ thay đổi từ 2,5 - 6 bằng cách sử dụng dung dịch đệm natri axetat, các giá trị pH đều được kiểm tra lại bằng máy đo pH. Đo độ hấp thụ quang của hệ tại bước sóng 520 nm, dung dịch so sánh là nước cất. Kết quả được biểu thị trên hình 3. Mật độ quang của hệ giá trị cực đại trong khoảng pH = 4 - 5. Vì vậy, chúng tôi chọn khoảng giá trị pH này để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3: Sự phụ thuộc của mật độ quang vào pH

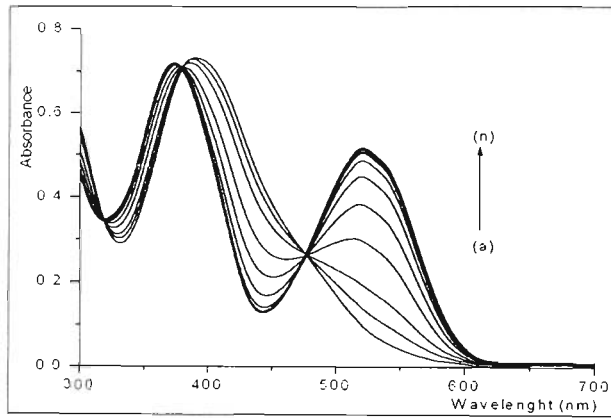
Chúng tôi đã tiến hành khảo sát phổ hấp thụ của hệ TEAC-Th(IV) trong nhiều loại dung môi khác nhau như axeton nitril, tetra hydro furan, etanol... hoặc các dung môi này với nước. Kết quả cho thấy trong dung môi hỗn hợp MeOH + H₂O với tỉ lệ 7:3 về thể tích thì độ hấp thụ quang của hệ tại bước sóng 520 nm đạt giá trị cực đại. Vì vậy, chúng tôi chọn hệ dung môi này để tiến hành các nghiên cứu sau.

4. Ảnh hưởng của nồng độ Th(IV)

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ion Th(IV) đến phổ hấp thụ của hệ TEAC-Th(IV), chúng tôi chuẩn bị các dung dịch tương tự như

trên nhưng giữ nguyên nồng độ thuốc thử TEAC là $2 \cdot 10^{-5}$ M tại pH = 4,5, còn nồng độ ion Th(IV) tăng từ $0,25 \cdot 10^{-5}$ M - $15 \cdot 10^{-5}$ M. Chúng tôi tiến hành đo độ hấp thụ quang của hệ, dung dịch so sánh là nước cất. Kết quả được trình bày trên hình 4. Nhìn vào đồ thị ta thấy khi tăng dần nồng độ ion Th(IV) thì mật độ quang tại pic tại 520 nm tăng dần. Trên cơ sở đó, chúng tôi đã xây dựng đồ thị biểu thị khoảng tuyến tính của nồng độ Th(IV) và độ hấp thụ quang (A) tại bước sóng 520 nm, bằng tính toán thống kê, đường biểu diễn có phương trình:

$$A = 0,248 \times C(10^{-5} \text{ mol/l}) + 0,020 \quad (R^2 = 0,990, n = 7).$$



Hình 4: Phổ hấp thụ của hệ TEAC- Th(IV) khi thay đổi nồng độ ion Th(IV) $\times 10^{-5}$ M
 Từ (a) \rightarrow (n) : 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5; 15

4. Ảnh hưởng của thời gian

Để khảo sát độ bền màu của hệ theo thời gian, chúng tôi tạo dung dịch nghiên cứu tương tự như trên và đo độ hấp thụ quang của hệ tại bước sóng 520 nm, dung dịch so sánh là nước cất trong khoảng thời gian từ 5 - 80 phút. Chúng tôi nhận thấy màu của hệ chuyển từ vàng sang hồng đậm sau thời gian khoảng 1 phút và ổn định trong khoảng thời gian 5-90 phút sau khi cho thêm ion kim loại vào dung dịch thuốc thử.

5. Khảo sát thành phần của hệ

Để khảo sát thành phần của hệ, chúng tôi sử dụng phương pháp dãy đồng phân tử gam: Chuẩn bị 9 dung dịch nghiên cứu với các điều kiện tối ưu như trên, sao cho nồng độ TEAC

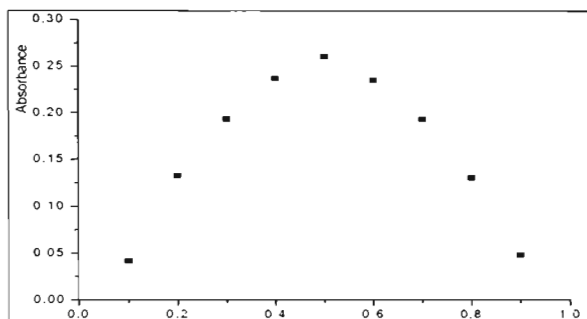
giảm dần từ 10^{-5} M - 10^{-6} M còn nồng độ ion Th(IV) tăng dần từ 10^{-6} M - 10^{-5} M, nghĩa là tổng nồng độ TEAC+Th(IV) luôn bằng $2 \cdot 10^{-5}$ M. Giá trị pH của hệ được cố định là 4,5. Sau khi hệ ổn định, đo độ hấp thụ quang của các dung dịch, dùng nước cất làm dung dịch so sánh tại bước sóng 520 nm. Kết quả được trình bày trên hình 5. Từ kết quả này cho thấy khi $C_{TEAC} : C_{Th(IV)} = 1:1$ thì độ hấp thụ quang đạt giá trị cực đại, tương ứng với kết luận là phức có thành phần 1:1.

6. Ảnh hưởng của sự có mặt các ion kim loại khác

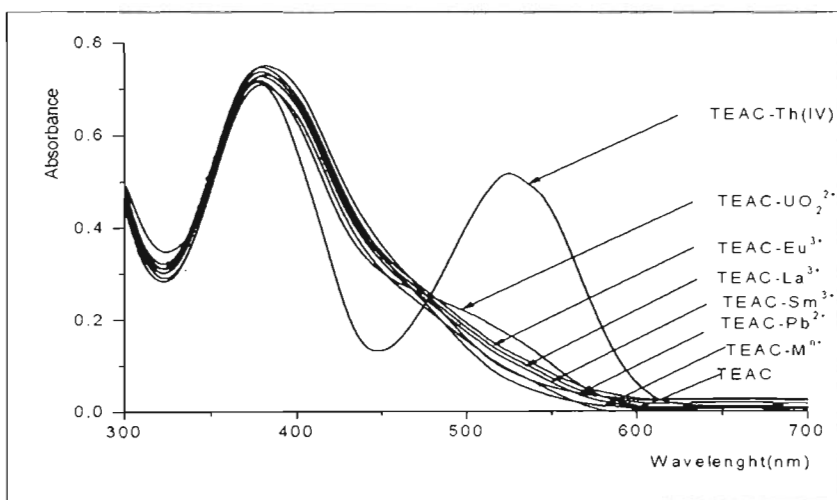
Chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của một số ion kim loại khác đến khả năng tạo phức của TEAC với ion Th(IV). Dung dịch các ion

được pha chế từ dung dịch muối nitrat tương ứng. Sau đó tạo dung dịch nghiên cứu tại pH = 4,5 tương tự trên sao cho nồng độ của TEAC và ion kim loại M^{n+} là 2.10^{-5} M. Để ổn định rồi đo

phổ hấp thụ của từng hệ. Kết quả được trình bày ở hình 6. Từ phổ này cho thấy ở điều kiện tạo phức của Th(IV), các ion như UO_2^{2+} , Eu^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} ... hầu như không tạo phức với thuốc thử.



Hình 5: Thành phần của hệ TEAC-Th(IV) theo phương pháp hệ đồng phân tử gam với $[TEAC] + Th(IV) = 2.10^{-5}$ M



Hình 6: Ảnh hưởng của các ion kim loại đến phức TEAC-Th⁴⁺

Khả năng tách chiết

Lấy 5 bình định mức 25 ml, lần lượt cho vào mỗi bình 125 μ l dung dịch chuẩn TEAC 10^{-3} M, thêm 5 ml dung dịch đệm axetat có pH = 4,5. Sau đó thêm 125 μ l dung dịch Th(IV) 10^{-3} M, định mức bằng dung môi hỗn hợp CH_3OH+H_2O (7:3), nồng độ của TEAC và ion Th(IV) khi đó là $0,5.10^{-5}$ M. Để yên 5 phút, chuyển dung dịch vào phễu chiết 100 ml. Cho lần lượt vào mỗi phễu chiết 5ml dung môi chloroform,

tetracloocarbon, *n*-hexan, 1,2-dicloetan, cacbon-disunfua lắc thật kĩ trong 20 phút. Kết quả cho thấy dung môi chiết không thay đổi. Khi dùng một lượng dư tetrabutylamoni bromua phức cũng không bị chiết. Ngược lại khi sử dụng một lượng axit picric cho vào phễu chiết lắc đều thì dung môi chiết chuyển sang màu hồng và phổ hấp thụ của hệ sau khi chiết có hai pic cực đại tại bước sóng 375 nm và 520 nm. Kết quả này khá phù hợp với công trình mà Ashok Kumar đã

công bố khi dùng ion picrat để chiết cộng hợp phức chất azocalixarene -Rh³⁺ [9].

IV - KẾT LUẬN

1. Đã tìm được phức chất mới giữa TEAC và Th(IV) trong môi trường axit yếu, giới hạn phát hiện là 1.10^{-6} mol/l. Phổ hấp thụ của phức có cực đại tại bước sóng 520 nm, thành phần của phức là 1:1.

2. Độ hấp thụ quang tuân theo định luật Beer trong khoảng nồng độ từ $2,5.10^{-6}$ - $2,5.10^{-5}$, phương trình hồi quy có dạng là $A = 0,248 \times C(10^{-5} \text{ mol/l}) + 0,020$ ($R^2 = 0,995$, $n = 7$).

3. Độ bền của phức là khá lâu, cho phép tiến hành các nghiên cứu tách chiết....

4. Phức chất có thể chiết cộng hợp với axit picric bằng dung môi không phân cực như CHCl₃, CCl₄...

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Xun Guo, Li Zhang, Guo Yuan Lu, Mei Fang YIN, Fang Liu. Ming Hua Liu-Chinese Chemical Letters Vol. 16(11), 1543 - 1546 (2005).
2. C. David Gutsche. Washington University, USA, Calixarene, Royal Society of Chemistry, 9-19 (1992).
3. Yunyan Dong, Tae Hyun Kim, Hyun Jung Kim, Min Hee Lee, Su Yeon Lee, Rakesh Kumar Mahajan, Hasuck Kim, Jong Seung Kim. Journal of Electroanalytical Chemistry XXX 01.015 (2009).
4. Quanli Ma, Huimin Ma, Meihong Su, Zhihua Wang, Lihua Nie, Shuchuan Liang. Analytica Chimica Acta, Vol.439, 73-79(2001).
5. Lilin Lua, Shufang Zhub, Xingzhong Liua, Zhizhong Xiec, Xi Yanc. Analytica Chimica Acta 535, 183-187(2005)
6. Tae Hyun Kim, Su Ho Kim, Le Van Tan, Yu Jin Seo, Sun Youn Park, Hasuck Kim, Jong Seung Kim. Talanta Vol. 71, 1294 - 1297 (2007).

7. Tae Hyun Kim, Su Ho Kim, Le Van Tan, Yunyan Dong, Hasuck Kim, Jong Seung Kim. Talanta Vol 74, 1654 - 1658 (2008).
8. Françoise Arnaud-Neu and coworkers. J. Chem. Soc., Perkin Trans. Vol. 2, 575 - 576 (1997).
9. Ashok Kumar, Pratibha Sharma, Lal Kumar Chandel, Bhagwan Lal Kalal, Sandor Kunsagi-Mate- J Incl Phenom Macrocycl Chem-DOI, Vol 10, (2008).
10. Hasalettin Deligöz, Mine Sulak Ak, Shahabuddin Memon and Mustafa Yilmaz, Pak. J. Anal. Environ. Chem. Vol. 9(1), 1 - 5 (2008).
11. Hasalettin Deligöz, Emin Erdem and Hasan Kocaokutgen-Tur. J. Chem 24, 157 - 163 (2000).
12. Le Van Tan. J. Hue Uni. 30: 34-38 (2006).
13. A. R. Palme, Australian Atomic Energy Commission, The Thorium A pns. Complex A spectrophotometric Study, 3, 3 (1958).
14. Kenneth W. Bagnall et al. Can. J. Chem. Vol. 61,708 (1983).
15. Kim Thomas. The Radiochemistry of Thorium- Nation Academy of Sciences National Research Council-3004, 5 (1982).
16. David N. Edgington, Solon A. Gordon, Michael M. Thommes. J. Am. Chem. Soc, Vol. 15(6), 945 - 946 (1970).
17. Maria Luiza D.P. Godoy, Josef Marcus Godoy, Renato Kowsmann, Guaciara M. dos Santos, Rosana Petinatti da Cruz. Journal of Environmental Radioactivity XX, 1-9 (2006).
18. Tatsuya Sekil and Koichi Oguma. J. Flow Injection Anal., Vol. 18(2), 140 - 143 (2001).
19. Linfeng Rao. Radiochim. Acta, Vol. 88, 851 - 856 (2000).
20. Marco Achilli, Giovanni Ciceri, Roberto Ferraroli, Daniela Heltai and Walter Martinotti. Analyst, 114, 319 - 323, DOI: 10.1039/AN9891400319 (1989).