

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN THỊ THỎA

**NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC ĐƠN PHỐI TỬ, ĐA PHỐI TỬ
TRONG HỆ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) VỚI
AXIT L-ASPARTIC VÀ AXETYL AXETON TRONG DUNG DỊCH
BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ĐO pH**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

THÁI NGUYÊN - 2014

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN THỊ THỎA

**NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC ĐƠN PHỐI TỬ, ĐA PHỐI TỬ
TRONG HỆ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) VỚI
AXIT L-ASPARTIC VÀ AXETYL AXETON TRONG DUNG DỊCH
BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ĐO pH**

Chuyên ngành: Hóa phân tích

Mã số:60.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Lê Hữu Thiêng

THÁI NGUYÊN - 2014

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận văn là công trình nghiên cứu của riêng cá nhân tôi, không sao chép của ai do tôi tự nghiên cứu, đọc, dịch tài liệu, tổng hợp và thực hiện. Nội dung lý thuyết trong luận văn tôi có sử dụng một số tài liệu tham khảo như đã trình bày trong phần tài liệu tham khảo. Các số liệu, chương trình phần mềm và những kết quả trong luận văn là trung thực và chưa được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác.

Thái Nguyên, tháng 11 năm 2014

TÁC GIẢ

NGUYỄN THỊ THOÁ

XÁC NHẬN CỦA HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

PGS.TS. Lê Hữu Thiêng

LỜI CẢM ƠN

Em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS Lê Hữu Thiêng, người thầy đã tận tình chú ý và giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận văn.

Em xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu, phòng đào tạo, khoa Hóa học trường ĐHSP Thái Nguyên đã tạo điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu đề tài.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy cô giáo, cán bộ phòng thí nghiệm khoa Hóa học trường ĐHSP Thái Nguyên và các bạn bè đồng nghiệp và gia đình đã chia sẻ, giúp đỡ, tạo điều kiện cho em trong suốt quá trình học tập.

Thái Nguyên, tháng 11 năm 2014

TÁC GIẢ

NGUYỄN THỊ THOÁ

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	0
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	v
DANH MỤC CÁC BẢNG	vi
DANH MỤC CÁC HÌNH.....	vii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU	3
1.1. SƠ LƯỢC VỀ CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM.....	3
1.1.1. Đặc điểm chung của các nguyên tố đất hiếm.....	3
1.1.2. Sơ lược về một số hợp chất chính của NTĐH	5
1.2 SƠ LƯỢC VỀ AXIT L-ASPARTIC, AXETYL AXETON	6
1.2.1. Sơ lược về axit L-aspartic.....	6
1.2.2. Sơ lược về axetyl axeton :	7
1.3. SƠ LƯỢC VỀ PHỨC CHẤT CỦA NTĐH	9
1.3.1. Đặc điểm chung.....	9
1.3.2. Khả năng tạo phức của NTĐH với amino axit.....	10
1.4. Phương pháp chuẩn độ đo pH	12
1.4.1. Phương pháp xác định hằng số bền của phức đơn phối tử.....	13
1.4.2. Phương pháp xác định hằng số bền của phức đa phối tử	14
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM, KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	17
2.1. THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT	17
2.1.1. Chuẩn bị hoá chất	17
2.1.2. Thiết bị.....	18
2.2. XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ PHÂN LI CỦA AXIT L-ASPARTIC VÀ AXETYL AXETON Ở 25, 30, 35, 40 ±1 ⁰ C.	18
2.3. XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ BỀN CỦA PHỨC ĐƠN PHỐI TỬ	23
2.3.1. Xác định hằng số bền của phức chất tạo thành trong các hệ Ln ³⁺ :H ₂ Asp= 1:2 ở 25, 30, 35, 40 ±1 ⁰ C (Ln ³⁺ =Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺)	24

2.3.2. Xác định hằng số bền của phức chất tạo thành trong các hệ $\text{Ln}^{3+}:\text{HAcAc}= 1:2$ ở 25, 30, 35, 40 $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$).....	30
2.4. XÁC ĐỊNH HẲNG SỐ BỀN CỦA PHỨC ĐA PHỐI TỬ	33
2.4.1. Xác định hằng số bền của phức chất tạo thành trong $\text{Ln}^{3+}: \text{HAcAc} : \text{H}_2\text{Asp}= 1:1:1$ ở 25, 30, 35, 40 $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$).....	33
2.4.2. Xác định các thông số nhiệt động $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ của phản ứng tạo phức LnAcAcAsp ở 25, 30, 35, 40 $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\text{Ln}^{3+}:\text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$).....	40
2.4.3. Xác định hằng số bền của phức chất tạo thành trong các hệ $\text{Ln}^{3+}: \text{HAcAc} : \text{H}_2\text{Asp}= 1:2:1$ ở 25, 30, 35, 40 $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$).....	42
2.4.4. Xác định các thông số nhiệt động $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ của phản ứng tạo phức $\text{Ln}(\text{AcAc})_2\text{Asp}^-$ ($\text{Ln}^{3+}: \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) ở 25, 30, 35, 40 $\pm 1^\circ$	49
2.4.5. Xác định hằng số bền của phức chất tạo thành trong các hệ $\text{Ln}^{3+}: \text{HAcAc} : \text{H}_2\text{Asp}= 1:1:2$ ở 25, 30, 35, 40 $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$)	51
2.4.6. Xác định các thông số nhiệt động $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ của phản ứng tạo phức $\text{LnAcAc}(\text{Asp})_2^-$ ($\text{Ln}^{3+}: \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) ở 25, 30, 35, 40 $\pm 1^\circ\text{C}$	58
KẾT LUẬN.....	61
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	62
TIẾNG VIỆT	62
TIẾNG ANH.....	63
PHỤ LỤC	64

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

- DTPA** : Dietyltri amin pentaaxetic
EDTA : Etylendi amin triaxetic
HAcAc : Axetyl axeton
HEDTA: Axit hidroxi etylendi amin triaxetic
H₂SS : Axit sunfosalic
Ln : Lantanit
Ln³⁺ : Ion lantanit
MTB : Metylthymol xanh
NTA : Axit nitrilotriaxetic
NTĐH : Nguyên tố đất hiếm
PAR : 4- (2-piridilazo)- rezoxim
XDTA : Axit xyclohexan điamin tetraaxetic

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Kết quả chuẩn độ dung dịch H ₂ Asp ở 25, 30, 35, 40±1°C.....	18
Bảng 2.2. Kết quả chuẩn độ dung dịch HAcAc ở 25, 30, 35, 40 ±1°C.....	20
Bảng 2.3. Các giá trị pK ₁ , pK ₂ của axit aspartic và pK _A của axetyl axeton ở 25, 30, 35, 40 ±1°C.....	23
Bảng 2.4 Kết quả chuẩn độ các hệ Ln ³⁺ : H ₂ Asp = 1:2 ở nhiệt độ 25 ±1°C (Ln ³⁺ =Pr ³⁺ ,Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺).....	24
Bảng 2.5. Giá trị logarit hằng số bền của các phức chất của một số NTĐH với axit L-aspartic ở các nhiệt độ 25, 30, 35, 40 ±1°C.....	29
Bảng 2.6. Kết quả chuẩn độ các hệ Ln ³⁺ : HAcAc = 1:2 ở nhiệt độ 25 ±1°C (Ln ³⁺ =Pr ³⁺ ,Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺).....	30
Bảng 2.7. Giá trị logarit hằng số bền của các phức chất của một số NTĐH với axetyl axeton ở các nhiệt độ 25, 30, 35, 40 ±1°C.....	33
Bảng 2.8. Kết quả chuẩn độ các hệ Ln ³⁺ :HAcAc:H ₂ Asp = 1:1:1 ở nhiệt độ 25 ±1°C (Ln ³⁺ =Pr ³⁺ ,Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺).....	34
Bảng 2.9. Giá trị logarit hằng số bền các phức chất của LnAcAcAsp ở các nhiệt độ 25, 30, 35, 40 ±1°C (Ln: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd).	40
Bảng 2.10. Các thông số nhiệt động ΔG ^o , ΔH ^o , ΔS ^o của phản ứng tạo phức LnAcAcAsp ở 25, 30, 35, 40 ±1°C (Ln ³⁺ :Pr ³⁺ ,Nd ³⁺ ,Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺)....	42
Bảng 2.11.Kết quả chuẩn độ các hệ Ln ³⁺ : HAcAc:H ₂ Asp =1:2:1 ở nhiệt độ 25 ±1°C (Ln ³⁺ =Pr ³⁺ ,Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺).....	43
Bảng 2.12. Giá trị logarit hằng số bền của các phức Ln(AcAc) ₂ Asp ⁻ ở 25, 30, 35, 40 ±1°C (Ln: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd).....	48
Bảng 2.13. Các thông số nhiệt động ΔG ^o , ΔH ^o , ΔS ^o của phản ứng tạo phức Ln(AcAc) ₂ Asp ⁻ ở 25, 30, 35, 40 ±1°C, I = 0.10.....	51
Bảng 2.14. Kết quả chuẩn độ các hệ Ln ³⁺ :HAcAc:H ₂ Asp = 1:1:2 ở nhiệt độ 25 ±1°C (Ln ³⁺ =Pr ³⁺ ,Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺).....	52
Bảng 2.15. Giá trị logarit hằng số bền của các phức LnAcAc(Asp) ₂ ²⁻ ở 25, 30, 35, 40 ±1°C.	57
Bảng 2.16. Các thông số nhiệt động ΔG ^o , ΔH ^o , ΔS ^o của phản ứng tạo phức LnAcAc(Asp) ₂ ²⁻ ở 25, 30, 35, 40 ±1°C (Ln: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd).	59

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 2.1. Đường cong chuẩn độ dung dịch H_2Asp ở 25, 30, 35, $40 \pm 1^\circ C$	19
Hình 2.2. Đường cong chuẩn độ các hệ $Ln^{3+} : H_2Asp = 1:2$ ở $25 \pm 1^\circ C$ ($Ln^{3+} : Pr^{3+}$, Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}).	25
Hình 2.3. Đường cong chuẩn độ hệ $Pr^{3+} : H_2Asp = 1:2$ ở 25, 30, 35, $40 \pm 1^\circ C$	26
Hình 2.4. Đường cong chuẩn độ các hệ $Ln^{3+} : HAcAc = 1:2$ ở $25 \pm 1^\circ C$ ($Ln^{3+} : Pr^{3+}$, Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}).	31
Hình 2.5. Đường cong chuẩn độ hệ $Pr^{3+} : HAcAc = 1:2$ ở 25, 30, 35, $40 \pm 1^\circ C$	32
Hình 2.6. Đường cong chuẩn độ các hệ $Ln^{3+} : HAcAc : H_2Asp = 1:1:1$ ở $25 \pm 1^\circ C$ ($Ln^{3+} : Pr^{3+}$, Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}).	35
Hình 2.7. Đường cong chuẩn độ hệ $Pr^{3+} : HAcAc : H_2Asp = 1:1:1$ ở 25, 30, 35, $40 \pm 1^\circ C$	36
Hình 2.8. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\log k_{111} = f(1/T)$	41
Hình 2.9. Đường cong chuẩn độ các hệ $Ln^{3+} : HAcAc : H_2Asp = 1:2:1$ ở $25 \pm 1^\circ C$, ($Ln^{3+} : Pr^{3+}$, Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}).....	44
Hình 2.10. Đường cong chuẩn độ hệ $Pr^{3+} : HAcAc : H_2Asp = 1:2:1$ ở 25, 30, 35, $40 \pm 1^\circ C$	45
Hình 2.11. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\log k_{121} = f(1/T)$	50
Hình 2.12. Đường cong chuẩn độ các hệ $Ln^{3+} : HAcAc : H_2Asp = 1:1:2$ ở $25 \pm 1^\circ C$, ($Ln^{3+} : Pr^{3+}$, Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}).	53
Hình 2.13. Đường cong chuẩn độ hệ $Pr^{3+} : HAcAc : H_2Asp = 1:1:2$ ở 25, 30, 35, $40 \pm 1^\circ C$	54
Hình 2.14. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\log k_{112} = f(1/T)$	58

MỞ ĐẦU

Trong khoảng vài chục năm trở lại đây hóa học phức chất của các nguyên tố đất hiếm với các amino axit đang được phát triển mạnh mẽ. Các amino axit là những hợp chất hữu cơ tạp chức, trong phân tử có chứa 2 loại nhóm chức: nhóm amin và nhóm cacboxyl; do đó chúng có khả năng tạo phức chất với rất nhiều kim loại. Còn nguyên tử của các NTĐH có nhiều obitan trống, độ âm điện tương đối lớn, do đó chúng tạo được phức chất bền với nhiều phối tử vô cơ và hữu cơ. Vì vậy việc nghiên cứu các phức chất của NTĐH với các amino axit có ý nghĩa không chỉ về khoa học mà cả về thực tiễn.

Đối với lĩnh vực hóa phân tích nói riêng, phức chất của NTĐH có vai trò lớn nhằm xác định định tính và định lượng chúng trong các hợp chất. Để tăng độ chọn lọc, độ nhạy khi xác định NTĐH thì một trong các hướng hiện nay là tạo ra các phức đa phối tử của chúng. Theo các kết quả đã nghiên cứu thì phức đa phối tử có độ bền hơn nhiều so với phức đơn phối tử.

Trong những năm gần đây đã có một số công trình nghiên cứu về phức hỗn hợp các phối tử của một số NTĐH với amino axit và axetyl axeton trong dung dịch. Tuy nhiên các nghiên cứu trong lĩnh vực này chưa được hệ thống và đầy đủ với các amino axit. Bởi vậy chúng tôi thực hiện đề tài: “ ***Nghiên cứu sự tạo phức đơn phối tử, đa phối tử trong hệ nguyên tố đất hiếm (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) với axit L-aspartic và axetyl axeton trong dung dịch bằng phương pháp chuẩn độ đo pH*** ”.