

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM



**NÔNG THỊ HƯỜNG**

**NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC  
CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NHẸ VỚI L-TYROSIN  
BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG VÀ CHUẨN ĐỘ ĐO pH**

CHUYÊN NGÀNH: HOÁ PHÂN TÍCH  
MÃ SỐ: 60.44.29

**LUẬN VĂN THẠC SĨ HOÁ HỌC**

**THÁI NGUYÊN - NĂM 2010**

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**



**NÔNG THỊ HƯỜNG**

**NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC  
CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NHẸ VỚI L-TYROSIN  
BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG VÀ CHUẨN ĐỘ ĐO pH**

**CHUYÊN NGÀNH: HOÁ PHÂN TÍCH  
MÃ SỐ: 60.44.29**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ HOÁ HỌC**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC  
PGS - TS. LÊ HỮU THIỀNG**

**THÁI NGUYÊN - NĂM 2010**

## **LỜI CẢM ƠN**

*Em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến thầy giáo PGS.TS Lê Hữu Thiêng đã giao đề tài và tận tình hướng dẫn, giúp đỡ em trong suốt quá trình thực hiện đề tài.*

*Em xin trân trọng cảm ơn Ban giám hiệu, khoa Sau Đại học, khoa Hóa học - Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.*

*Em xin chân thành cảm ơn các thầy, cô giáo trong khoa Hóa Học - Đại học Sư phạm Thái Nguyên và các bạn bè đồng nghiệp đã giúp đỡ, tạo điều kiện cho em trong suốt quá trình thực hiện đề tài.*

*Cùng với sự biết ơn sâu sắc tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu trường THPT Sông Công, tổ Hóa - Sinh - Thể dục trường THPT Sông Công đã giúp đỡ, động viên tôi trong quá trình học tập và hoàn thành luận văn.*

***Thái Nguyên, tháng 08 năm 2010.***

***Nông Thị Hường***

# MỤC LỤC

	<i>Trang</i>
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	1
<b>Chương 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU</b> .....	2
1.1 Giới thiệu về các nguyên tố đất hiếm.....	2
1.1.1 Sơ lược về nguyên tố đất hiếm.....	2
1.1.2 Đặc điểm cấu tạo của nguyên tố đất hiếm nhẹ. ....	3
1.1.3 Tính chất của NTĐH nhẹ.....	5
1.1.4 Tình hình phân bố NTĐH ở Việt Nam. ....	7
1.2 Giới thiệu về Tyrosin.....	9
1.2.1. Cấu tạo Tyrosin .....	9
1.2.2 Sơ lược về hoạt tính của L-Tyrosin.....	10
1.3 Sơ lược về phức chất của NTĐH với amino axit.....	11
1.3.1 Khả năng tạo phức của NTĐH với amino axit .....	11
1.3.2 Ứng dụng của phức chất giữa NTĐH và amino axit.....	13
1.4 Một số phương pháp nghiên cứu phức chất trong dung dịch .....	14
1.4.1 Phương pháp chuẩn độ đo pH.....	15
1.4.1.1 Cơ sở của phương pháp.....	15
1.4.1.2 Phương pháp xác định hằng số bền của phức chất tạo thành ...	16
1.4.2 Phương pháp trắc quang UV-VIS .....	16
1.4.2.1 Cơ sở của phương pháp.....	16
1.4.2.2 Phương pháp xác định thành phần của phức chất .....	17
1.4.2.3 Phương pháp xác định hằng số bền .....	18
<b>Chương 2: THỰC NGHIỆM</b> .....	20
2.1 Hóa chất và thiết bị.....	20
2.1.1 Hóa chất .....	20
2.1.1.1 Dung dịch đệm pH = 4,2 (CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> COOH) .....	20
2.1.1.2 Dung dịch asenazo (III) 0,1%.....	20

2.1.1.3 Dung dịch DTPA $10^{-3}$ M.....	20
2.1.1.4 Dung dịch $\text{LnCl}_3$ $10^{-2}$ M (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd).....	20
2.1.1.5 Dung dịch L-tyrosin $2 \cdot 10^{-3}$ M và $10^{-3}$ M.....	21
2.1.1.6 Dung dịch LiOH 0,1 M.....	21
2.1.1.7 Dung dịch KOH $2,5 \cdot 10^{-2}$ M.....	21
2.1.1.8 Dung dịch KCl 1M .....	21
2.1.2 Thiết bị .....	21
2.2 Nghiên cứu phức chất của NTĐH nhẹ bằng phương pháp trắc quang ...	21
2.2.1 Phổ của thuốc thử và phổ của phức chất .....	21
2.2.2 Khảo sát tỷ lệ các cấu tử tạo phức trong dung dịch .....	24
2.2.3 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự tạo phức. ....	26
2.2.4 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự tạo phức .....	34
2.3 Nghiên cứu sự tạo phức của một số NTĐH nhẹ với L-tyrosin bằng phương pháp chuẩn độ đo pH.....	36
2.3.1 Xác định hằng số phân ly của L – tyrosin ở $25 \pm 1$ °C, lực ion 0,05; 0,10; 0,15 .....	36
2.3.2 Nghiên cứu sự tạo phức của các nguyên tố đất hiếm nhẹ (La; Ce; Pr; Nd; Sm; Eu; Gd) với L-tyrosin ở lực ion I = 0,05; 0,10; 0,15 .....	40
2.3.3 Xác định hằng số bền của phức chất được tạo thành trong dung dịch ....	45
<b>KẾT LUẬN</b> .....	50
<b>DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN</b> .....	52
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b> .....	52
<b>PHỤ LỤC</b> .....	55

## DANH MỤC BẢNG

Trang

Bảng 2.1. Mật độ quang của các dung dịch $\text{Ln}^{3+}$ - Tyr ở bước sóng 275 nm ...	25
Bảng 2.2. Mật độ quang của hệ phức $\text{La}^{3+}$ : Tyr ở các giá trị pH khác nhau ....	27
Bảng 2.3. Mật độ quang của hệ phức $\text{Ce}^{3+}$ : Tyr ở các giá trị pH khác nhau ....	28
Bảng 2.4. Mật độ quang của hệ phức $\text{Pr}^{3+}$ : Tyr ở các giá trị pH khác nhau.....	29
Bảng 2.5. Mật độ quang của hệ phức $\text{Nd}^{3+}$ : Tyr ở các giá trị pH khác nhau ....	30
Bảng 2.6. Mật độ quang của hệ phức $\text{Sm}^{3+}$ : Tyr ở các giá trị pH khác nhau ...	31
Bảng 2.7. Mật độ quang của hệ phức $\text{Eu}^{3+}$ : Tyr ở các giá trị pH khác nhau.....	32
Bảng 2.8. Mật độ quang của hệ phức $\text{Gd}^{3+}$ : Tyr ở các giá trị pH khác nhau ...	33
Bảng 2.9. Mật độ quang của các hệ phức $\text{La}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Pr}^{3+}$ theo thời gian.....	34
Bảng 2.10. Mật độ quang của các hệ phức $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ theo thời gian...	35
Bảng 2.11. Kết quả chuẩn độ dung dịch $\text{H}_2\text{Tyr}^+$ $10^{-3}$ M bằng dung dịch KOH 2,5.10 <sup>-3</sup> M ở ở 25 ± 1 <sup>0</sup> C; lực ion I = 0,05; I = 0,10; I = 0,15.....	37
Bảng 2.12 Giá trị các hằng số phân ly pK <sub>1</sub> và pK <sub>2</sub> của L-tyrosin ở 25 ± 1 <sup>0</sup> C; lực ion I = 0,05; I = 0,10; I = 0,15.....	40
Bảng 2.13. Kết quả chuẩn độ hệ $\text{Ln}^{3+}$ : $\text{H}_2\text{Tyr}^+$ = 1 : 2 bằng KOH 2,5.10 <sup>-2</sup> M ở 25 ± 1 <sup>0</sup> C; I = 0,05.....	41
Bảng 2.14 Kết quả chuẩn độ hệ $\text{Ln}^{3+}$ : $\text{H}_2\text{Tyr}^+$ = 1 : 2 bằng KOH 2,5.10 <sup>-2</sup> M ở 25 ± 1 <sup>0</sup> C; I = 0,10. ....	42
Bảng 2.15 Kết quả chuẩn độ hệ $\text{Ln}^{3+}$ : $\text{H}_2\text{Tyr}^+$ = 1 : 2 bằng KOH 2,5.10 <sup>-2</sup> M ở 25 ± 1 <sup>0</sup> C; I = 0,15. ....	43
Bảng 2.16. Logarit hằng số bền của các phức $\text{Ln}^{3+}$ : $\text{H}_2\text{Tyr}^+$ = 1 : 2 ở 25 ± 1 <sup>0</sup> C, lực ion I = 0,05; I = 0,10; I = 0,15.....	48

## DANH MỤC HÌNH

	<i>Trang</i>
Hình 2.1. <i>Phổ hấp thụ của L-tyrosin <math>2.10^{-4} M</math></i> .....	22
Hình 2.2. <i>Phổ hấp thụ của hệ phức <math>La^{3+} - Tyr</math> theo tỉ lệ mol 1: 2</i> .....	23
Hình 2.3. <i>Phổ hấp thụ của hệ phức <math>Ce^{3+} : Tyr = 1: 2</math></i> .....	24
Hình 2.4. <i>Sự phụ thuộc mật độ quang của L-tyrosin khi thêm <math>Ln^{3+}</math></i> .....	26
Hình 2.5. <i>Sự phụ thuộc mật độ quang của hệ phức <math>La^{3+} : Tyr</math> ở các giá trị pH khác nhau</i> .....	27
Hình 2.6. <i>Sự phụ thuộc mật độ quang của hệ phức <math>Ce^{3+} : Tyr</math> ở các giá trị pH khác nhau</i> .....	28
Hình 2.7. <i>Sự phụ thuộc mật độ quang của hệ phức <math>Pr^{3+} : Tyr</math> ở các giá trị pH khác nhau</i> .....	29
Hình 2.8. <i>Sự phụ thuộc mật độ quang của hệ phức <math>Nd^{3+} : Tyr</math> ở các giá trị pH khác nhau</i> .....	30
Hình 2.9. <i>Sự phụ thuộc mật độ quang của hệ phức <math>Sm^{3+} : Tyr</math> ở các giá trị pH khác nhau</i> .....	31
Hình 2.10. <i>Sự phụ thuộc mật độ quang của hệ phức <math>Eu^{3+} : Tyr</math> ở các giá trị pH khác nhau</i> .....	32
Hình 2.11. <i>Sự phụ thuộc mật độ quang của hệ phức <math>Gd^{3+} : Tyr</math> ở các giá trị pH khác nhau</i> .....	33
Hình 2.12. <i>Sự phụ thuộc mật độ quang của các hệ phức <math>La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}</math> theo thời gian</i> .....	35
Hình 2.13. <i>Sự phụ thuộc mật độ quang của các hệ phức <math>Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}</math> theo thời gian</i> .....	36
Hình 2.14. <i>Đường cong chuẩn độ <math>H_2Tyr^+</math> và các hệ <math>Ln^{3+} : H_2Tyr^+ = 1: 2</math> ở <math>25 \pm 1^{\circ}C, I = 0,10</math>.</i> .....	44
Hình 2.15. <i>Sự phụ thuộc lg k vào thứ tự nguyên tử</i> .....	48

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

DTPA: Dietyltriamin pentaaxetic

dixet:  $\beta$ -đixetonat

Ln: Lantanoit

$\text{Ln}^{3+}$ : Ion lantanoit

NTA: Axit nitrilotriaxetic

NTĐH: Nguyên tố đất hiếm

Phe: Phenylalanin

$\text{R}_2\text{O}_3$ : tổng số oxit đất hiếm

Trp: Tryptophan

Tyr: Tyrosin

Z: Số thứ tự nguyên tử



## MỞ ĐẦU

Ngày nay, nguyên tố đất hiếm (NTĐH) được coi là “ kim loại của công nghệ” bởi kim loại đất hiếm đã trở thành vật liệu chiến lược cho các ngành công nghệ cao như điện - điện tử, hạt nhân, quang học, vũ trụ, vật liệu siêu dẫn, siêu nam châm, xúc tác thủy tinh và gốm sứ kỹ thuật cao, phân bón vi lượng, công nghệ năng lượng xanh...

Một trong những hướng nghiên cứu quan trọng hiện nay của NTĐH là phức chất, đặc biệt là phức chất với các amino axit vì chúng có nhiều ứng dụng trong nông nghiệp, y dược. Với L-tyrosin amino axit tạo nên protein; phức chất của nó với NTĐH còn ít được nghiên cứu.

Trên cơ sở đó, chúng tôi thực hiện đề tài: “ *Nghiên cứu sự tạo phức của một số nguyên tố đất hiếm nhẹ với L-Tyrosin bằng phương pháp trắc quang và chuẩn độ đo pH*”

### ***\*Mục tiêu đề tài:***

Phương pháp trắc quang: Xác định tỷ lệ các cấu tử tham gia tạo phức; độ bền phức chất theo thời gian.

Phương pháp chuẩn độ đo pH: Xác định hằng số bền của phức chất ở các lực ion khác nhau.

### ***\*Nhiệm vụ nghiên cứu:***

Phương pháp trắc quang:

- Xác định bước sóng tối ưu.
- Xác định tỷ lệ các cấu tử tham gia tạo phức.
- Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự tạo phức.
- Độ bền của phức chất theo thời gian.

Phương pháp chuẩn độ đo pH:

- Xác định hằng số phân ly của L-tyrosin ở các lực ion khác nhau.
- Xác định hằng số bền của phức chất tạo thành ở các lực ion khác nhau.

## Chương 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

### 1.1 Giới thiệu về các nguyên tố đất hiếm

#### 1.1.1 Sơ lược về nguyên tố đất hiếm

Cùng với Sc, Y, La các lantanoit hay họ lantan được gọi là các nguyên tố đất hiếm. Các lantanoit bao gồm 14 nguyên tố có số thứ tự từ 58 đến 71 trong bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev, bao gồm: *xeri* (Ce), *praseodim* (Pr), *neodim* (Nd), *prometi* (Pm), *samari* (Sm), *europi* (Eu), *gadolini* (Gd), *tecbi* (Tb), *đysprosi* (Dy), *honmi* (Ho), *ecbi* (Er), *tuli* (Tm), *ytecbi* (Yb) và *lutexi* (Lu)

Cấu hình electron chung của nguyên tử lantanoit là  $[Xe] 4f^{2-14} 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ . Như vậy cấu hình electron chỉ khác nhau số electron điền vào obitan 4f của lớp ngoài thứ ba, còn lớp ngoài cùng có 2e ( $6s^2$ ) và lớp ngoài thứ hai của đa số nguyên tố có 8e ( $5s^2 5p^6$ ).

Khi được kích thích nhẹ, một trong các electron của obitan 4f (thường là một) được nhảy sang obitan 5d, các electron còn lại bị các electron  $5s^2 5p^6$  chắn với tác dụng bên ngoài cho nên không có ảnh hưởng quan trọng đến tính chất của đa số lantanoit. Do đó tính chất của lantanoit được quyết định chủ yếu bởi các electron  $5d^1 6s^2$ . Vì thế các lantanoit giống nhiều với nguyên tố d nhóm IIIB, chúng rất giống với ytri và lantan là có các bán kính nguyên tử và ion tương đương.

Sự khác nhau trong kiến trúc nguyên tử chỉ ở lớp ngoài thứ ba ít có ảnh hưởng đến tính chất hóa học của nguyên tố nên các lantanoit rất giống nhau. Điều này được thể hiện ở tính chất vật lý và tính chất hóa học của các lantanoit : đều là kim loại màu trắng bạc, khó nóng chảy khó sôi... và là những kim loại hoạt động chỉ kém kim loại kiềm và kiềm thổ. Do electron hóa trị của lantanoit chủ yếu là ở các electron  $5d^1 6s^2$  nên trong các hợp chất các nguyên tố đất hiếm thường thể hiện số oxi hóa bền và đặc trưng là +3.