

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

**HUỲNH THỊ MINH HIỀN**

**NGHIÊN CỨU QUI TRÌNH XÁC ĐỊNH  
MANGAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC  
QUANG ĐỘNG HỌC XÚC TÁC**

**Chuyên ngành : HÓA PHÂN TÍCH  
Mã số : 1.04.03**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC**

**PGS -TS : NGUYỄN THỊ XUÂN MAI**



**THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH - 2007**

## LỜI CẢM ƠN

Em xin chân thành cảm ơn :

- ✦ PSG - TS. Nguyễn Thị Xuân Mai đã tận tình hướng dẫn và truyền đạt những kiến thức quý báu để hoàn thành luận văn.
- ✦ PSG - TS. Lê Văn Tấn đã có những nhận xét, góp ý quan trọng và động viên giúp đỡ tôi để hoàn thành luận văn này.
- ✦ Quý thầy cô Khoa Hóa, bộ môn Hóa Phân Tích truyền đạt kiến thức, động viên giúp đỡ tôi trong quá trình học tập.
- ✦ Cô Lê Thị Thanh Hương Giám Đốc Trung Tâm Công Nghệ Hóa Trường Đại Học Công Nghiệp đã tạo mọi điều kiện tốt nhất giúp tôi hoàn thành luận văn.
- ✦ Cuối cùng xin cảm ơn đến gia đình Ba mẹ, các anh chị và các bạn của tôi, những người đã luôn nâng đỡ, động viên tôi rất nhiều trong suốt thời gian học tập và làm việc.

## MỤC LỤC

Trang phụ bìa

Mục lục

Danh mục các chữ viết tắt

Danh mục bảng biểu

Danh mục các hình vẽ

## MỞ ĐẦU

## TỔNG QUAN

Trang

### CHƯƠNG 1 : ĐẠI CƯƠNG VỀ MANGAN

1.1. TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA MANGAN ..... 1

1.2. TÍNH CHẤT HÓA HỌC VÀ CÁC HỢP CHẤT CỦA MANGAN ..... 1

1.2.1. Tính chất axit – bazơ ..... 1

1.2.2. Tính chất tạo phức ..... 2

1.2.3. Tính chất oxi hóa – khử ..... 2

1.3. DẠNG TỒN TẠI ..... 3

1.4. VAI TRÒ VÀ CHUYỂN HÓA CỦA MANGAN TRONG CƠ THỂ ..... 4

1.4.1. Sự xâm nhập mangan vào cơ thể người ..... 4

1.4.2. Chuyển hóa của mangan trong cơ thể ..... 4

1.4.3. Vai trò sinh học của mangan..... 5

### CHƯƠNG 2 : CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH MANGAN

2.1. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH ..... 7

2.2. PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG ..... 7

2.2.1. Phương pháp trắc quang ..... 7

2.2.2. Phương pháp trắc quang động học xúc tác ..... 8

2.2.3. Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử..... 10

2.2.4. Phương pháp Von ampe hòa tan catôt điện cực carbon .....	12
2.2.5. Phương pháp cực phổ xung vi phân .....	13
<b>CHƯƠNG 3 : CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG HỌC XÚC TÁC</b>	
3.1. KHÁI QUÁT VỀ PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG HỌC XÚC TÁC .....	14
3.2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA PHẢN ỨNG ĐỘNG HỌC XÚC TÁC .....	17
3.3. PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG THEO PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG.....	18
<b>CHƯƠNG 4 : MỤC TIÊU ĐỀ TÀI – NỘI DUNG NGHIÊN CỨU – HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ</b>	
4.1. MỤC TIÊU ĐỀ TÀI .....	20
4.2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU .....	21
4.3. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ .....	21
4.3.1. Hóa chất .....	21
4.3.2. Chuẩn bị hóa chất .....	22
4.3.3. Thiết bị .....	24
4.3.4. Giới thiệu thuốc thử Lục Malachit .....	24
<b>THỰC NGHIỆM</b>	
<b>CHƯƠNG 5 : KHẢO SÁT CÁC ĐIỀU KIỆN TỐI ƯU CỦA PHÉP XÁC ĐỊNH <math>Mn(II)</math> BẰNG HỆ LỤC MALACHIT VÀ KALI IODAT</b>	
5.1. KHẢO SÁT PHỔ HẤP THU CỦA LM VÀ CÁC DUNG DỊCH HỖN HỢP .....	27
5.2. KHẢO SÁT SỰ PHỤ THUỘC CỦA VẬN TỐC PHẢN ỨNG VÀO NỒNG ĐỘ CỦA CÁC CHẤT PHẢN ỨNG.....	29
5.2.1. Bậc phản ứng theo thuốc thử màu LM .....	29

5.2.2. Bậc phản ứng theo $KIO_4$ .....	32
5.3. KHẢO SÁT THỨ TỰ PHẢN ỨNG .....	34
5.4. KHẢO SÁT THỜI GIAN PHẢN ỨNG .....	36
5.5. KHẢO SÁT NHIỆT ĐỘ PHẢN ỨNG .....	38
5.6. KHẢO SÁT KHOẢNG pH VÀ THỂ TÍCH DUNG DỊCH ĐỆM.....	39
5.7. KHOẢNG NỒNG ĐỘ TUYẾN TÍNH CỦA PHƯƠNG PHÁP .....	42
5.8. GIỚI HẠN PHÁT HIỆN (LOD) VÀ GIỚI HẠN ĐỊNH LƯỢNG (LOQ) .	43
5.9. KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC ION CẢN NHIỀU .....	45
5.10. KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA EDTA ĐẾN HỆ PHẢN ỨNG LM + $KIO_4$ .....	48
5.11. KẾT LUẬN .....	49
<b>CHƯƠNG 6 : KHẢO SÁT QUI TRÌNH XÁC ĐỊNH <math>Mn(II)</math> BẰNG HỆ PHẢN ỨNG LM - <math>KIO_4</math> CÓ MẶT CHẤT HOẠT HÓA NTA</b>	
6.1. KHẢO SÁT PHỔ HẤP THU CỦA LM KHI CÓ NTA .....	50
6.2. KHẢO SÁT THỜI GIAN PHẢN ỨNG GIỮA LM VÀ $KIO_4$ CÓ CHẤT HOẠT HÓA VÀ KHÔNG CÓ CHẤT HOẠT HÓA NTA .....	52
6.3. KHẢO SÁT NỒNG ĐỘ NTA TỐI ƯU .....	54
6.4. KHẢO SÁT NHIỆT ĐỘ PHẢN ỨNG .....	55
6.5. KHẢO SÁT KHOẢNG pH VÀ THỂ TÍCH DUNG DỊCH ĐỆM .....	56
6.6. KHOẢNG NỒNG ĐỘ TUYẾN TÍNH CỦA PHƯƠNG PHÁP .....	59
6.7. GIỚI HẠN PHÁT HIỆN (LOD) VÀ GIỚI HẠN ĐỊNH LƯỢNG (LOQ) .	60
6.8. KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG VÀ LOẠI TRỪ CÁC ION CẢN NHIỀU .....	62
6.9. KẾT LUẬN .....	65
6.10. SO SÁNH VÀ ĐÁNH GIÁ HAI QUI TRÌNH XÁC ĐỊNH.....	66
<b>CHƯƠNG 7 : XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MANGAN TRONG MỘT SỐ MẪU</b>	

7.1. GIỚI THIỆU SƠ LƯỢC VỀ NẤM LINH CHI VÀ ATISÔ .....	68
7.2. XỬ LÝ MẪU .....	69
7.3. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG $Mn(II)$ CÓ TRONG MẪU THẢO DƯỢC NHƯ NẤM LINH, ATISO, NHA ĐAM .....	69
7.4. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG $Mn(II)$ CÓ TRONG MẪU NƯỚC SINH HOẠT VÀ NƯỚC NGẦM .....	73

## **KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ**

## **TÀI LIỆU THAM KHẢO**

## **PHỤ LỤC**

## **DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT**

DPP : Differential Pulse Polarography

ETA-AAS : Election Thermal Atomation Atomic Absorption Spectrometry

F-AAS : Flame Atomic Absorption Spectrometry

LM : Lục Malachit

LOD : Limit of Dectection

LOQ : Limit of Quantitation

NTA : Nitrilo Triacetic Acid

RSD : Relative Standard Deviation

SCE : Satured Calomel electrod

TOAB : Trioxyazobenzene

---

## DANH MỤC BẢNG BIỂU

**Bảng 5.2.1 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo nồng độ thuốc thử LM và chỉ số bậc phản ứng  $n_{LM}$

**Bảng 5.2.2 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo nồng độ thuốc thử  $KIO_4$  và chỉ số bậc phản ứng  $n_{KIO_4}$

**Bảng 5.3 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo thời gian (khảo sát thứ tự phản ứng)

**Bảng 5.4 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo thời gian (khảo sát thời gian phản ứng)

**Bảng 5.5 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo nhiệt độ

**Bảng 5.6.1 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo pH

**Bảng 5.6.2 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo thể tích đệm

**Bảng 5.7 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo nồng độ  $Mn(II)$

**Bảng 5.8 :** Độ hấp thu của 31 dung dịch nền

**Bảng 5.9.1 :** Khảo sát độ hấp thu của các mẫu nền

**Bảng 5.9.2 :** Khảo sát nồng độ gây ảnh hưởng của ion  $Al^{3+}$  và  $Fe^{3+}$

**Bảng 5.9.3 :** Khảo sát tỉ lệ ion gây cản nhiễu

**Bảng 5.10 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo nồng độ EDTA

**Bảng 6.2 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo thời gian khi có chất hoạt hóa NTA và không có NTA

**Bảng 6.3 :** Sự thay đổi độ giảm hấp thu theo nồng độ NTA

**Bảng 6.4 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo nhiệt độ

**Bảng 6.5.1 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo pH

**Bảng 6.5.2 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo thể tích đệm

**Bảng 6.6 :** Sự thay đổi độ hấp thu theo nồng độ  $Mn(II)$

**Bảng 6.7 :** Độ hấp thu của 31 dung dịch nền

---



**Bảng 6.8.1 :** Khảo sát tỉ lệ ion gây cản nhiễu

**Bảng 6.8.2 :** Khảo sát nồng độ gây ảnh hưởng của ion  $F^-$

**Bảng 6.8.3 :** Khảo sát nồng độ  $F^-$  dùng để che  $Al^{3+}$  và  $Fe^{3+}$

**Bảng 7.3.1 :** Độ hấp thu của dung dịch mẫu thảo dược

**Bảng 7.3.2 :** Hàm lượng Mn(II) trong mẫu thảo dược và hiệu suất thu hồi

**Bảng 7.3.3 :** Kết quả xác định hàm lượng Mangan trong mẫu nấm linh chi và  
atisô bằng phương pháp động học xúc tác và phương pháp phát xạ  
nguyên tử nguồn plasma ghép nối cảm ứng (ICP - AES)

**Bảng 7.4.1 :** Độ hấp thu của dung dịch mẫu nước

**Bảng 7.4.2 :** Hàm lượng Mn(II) trong mẫu nước và hiệu suất thu hồi

---

## DANH MỤC HÌNH VẼ

**Hình 1.1** : Mangan kim loại

**Hình 5.1** : Phổ hấp thụ của 3 dung dịch A, B, C

**Hình 5.2.1** : Sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng vào nồng độ thuốc thử LM

**Hình 5.2.2** : Sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng vào nồng độ  $\text{KIO}_4$

**Hình 5.3** : Sự thay đổi độ hấp thụ dịch theo thứ tự phản ứng

**Hình 5.4** : Sự thay đổi độ giảm hấp thụ theo thời gian (Khảo sát thời gian phản ứng)

**Hình 5.5** : Sự thay đổi độ giảm hấp thụ ( $\Delta A$ ) theo nhiệt độ

**Hình 5.6.1** : Sự thay đổi độ giảm hấp thụ ( $\Delta A$ ) theo pH

**Hình 5.6.2** : Sự thay đổi độ hấp thụ theo thể tích đệm

**Hình 5.7** : Khoảng nồng độ tuyến tính tuân theo định luật Lambert - Beer

**Hình 6.1** : Phổ hấp thụ của 3 dung dịch A, B, C (khi có chất hoạt hóa NTA)

**Hình 6.2** : Sự thay đổi độ hấp thụ theo thời gian khi có chất hoạt hóa NTA và không có NTA

**Hình 6.4** : Sự thay đổi độ giảm hấp thụ theo nhiệt độ

**Hình 6.5.1** : Sự thay đổi độ giảm hấp thụ theo pH

**Hình 6.5.2** : Sự thay đổi độ hấp thụ theo thể tích đệm

**Hình 6.6** : Sự thay đổi độ giảm hấp thụ theo nồng độ  $\text{Mn(II)}$

---

## MỞ ĐẦU

*Mangan có vai trò quan trọng trong sản xuất thép vì có tác dụng khử lưu huỳnh, khử oxi, và mang những đặc tính của hợp kim. Luyện thép, và cả luyện sắt, sử dụng nhiều mangan nhất (chiếm khoảng 85 – 90% tổng nhu cầu). Trong mục đích khác, mangan là thành phần chủ yếu trong việc sản xuất thép không rỉ với chi phí thấp, và có trong hợp kim nhôm. Nó còn được thêm vào dầu hỏa để giảm tiếng nổ lọc xọc cho động cơ. Mangan được dùng để tẩy màu thủy tinh (loại bỏ màu xanh lục do sắt tạo ra), hoặc tạo màu tím cho thủy tinh. Ngoài ra mangan là nguyên tố đóng vai trò thiết yếu trong tất cả dạng sống của cơ thể động thực vật.*

*Do có vai trò quan trọng đối với cuộc sống nên song song với việc tìm kiếm các phương pháp phân tích Mangan thì nghiên cứu phát triển các phương pháp đã có nhằm nâng cao độ nhạy, độ chọn lọc của phép phân tích Mangan cũng là vấn đề cần thiết.*

*Hiện nay, có nhiều phương pháp dùng để xác định Mangan như : quang phổ hấp thụ nguyên tử, quang phổ phát xạ plasma... trong đó phương pháp thường dùng là phương pháp đo độ hấp thụ (so màu). Đối với những mẫu có hàm lượng Mn bé ( $\mu\text{g/kg}$ ) cần sử dụng phương pháp khác phù hợp hơn. Trong trường hợp này, phương pháp động học xúc tác là có ưu thế vì phương pháp này có thể phát hiện hàm lượng bé các ion kim loại.*

*Phản ứng của Lục malachite với  $\text{KIO}_4$  để xác định  $\text{Mn(II)}$  đã có một số tác giả nghiên cứu. Tuy nhiên, qua thăm dò thấy rằng nếu thêm chất hoạt hóa thì sẽ thay đổi vận tốc và độ nhạy của phản ứng. Vì vậy trong luận văn này chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của NTA đến hệ phản ứng này bằng phương pháp động*

*học xúc tác. Trên cơ sở các điều kiện tối ưu của hệ khảo sát chúng tôi sẽ xây dựng qui trình phân tích đối với mẫu thật : nấm linh chi, astiso, trà, nha đam và nước sinh hoạt.*

*Do điều kiện về thời gian có hạn nên việc khảo sát, nghiên cứu và trình bày không tránh khỏi những thiếu sót. Kính mong sự góp ý của thầy cô và đồng nghiệp.*

## CHƯƠNG 1 : ĐẠI CƯƠNG VỀ MANGAN

### 1.1. TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA MANGAN [14]

Mangan thuộc chu kỳ 4 phân nhóm VIIB trong bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev, có cấu trúc lớp vỏ điện tử  $(n-1)d^5ns^2$ . Mangan kim loại có màu trắng bạc hay xám nhạt, cứng và giòn hơn sắt. Bột rất mịn tự cháy. Bị thụ động hóa trong nước nguội.

Khối lượng nguyên tử : 54,938 đvc.

Khối lượng riêng : 7,44 g/cm<sup>3</sup>.

Nhiệt độ nóng chảy : 1245<sup>0</sup>C.

Nhiệt độ sôi : 2080<sup>0</sup>C.

Năng lượng ion hóa :  $A_1 = 716 \text{ KJ.mol}^{-1}$

$A_2 = 1489 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Độ âm điện : 1.55 eV

Về mặt cấu tạo, các dạng thù hình của Mn đều kết tinh theo kiểu lập phương.

Mn có nhiều đồng vị từ  $^{49}\text{Mn} \rightarrow ^{57}\text{Mn}$ , trong đó chỉ có  $^{55}\text{Mn}$  là đồng vị bền nhất.

Mn có 4 dạng thù hình :

$\alpha$ -Mn tồn tại ở nhiệt độ phòng,  $d = 7.21 \text{ g/cm}^3$

$\beta$ -Mn tồn tại ở nhiệt độ 742-1070 <sup>0</sup>C,  $d = 7.29 \text{ g/cm}^3$

$\gamma$ -Mn tồn tại ở nhiệt độ 1070-1130 <sup>0</sup>C,  $d = 7.21 \text{ g/cm}^3$

$\delta$ -Mn tồn tại ở nhiệt độ trên 1130 <sup>0</sup>C

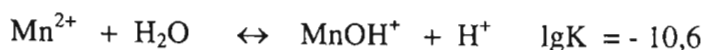


Hình 1.1 : Mangan kim loại

### 1.2. TÍNH CHẤT HÓA HỌC VÀ CÁC HỢP CHẤT CỦA MANGAN [3]

#### 1.2.1. Tính chất axit – bazơ

Dung dịch nước của ion  $\text{Mn}^{2+}$  màu hồng nhạt, có phản ứng axit yếu :



Dung dịch  $\text{Mn}^{2+}$  0.01M có pH  $\approx 6$ .

Khi kiểm hóa dung dịch  $\text{Mn}^{2+}$  thì có kết tủa trắng  $\text{Mn(OH)}_2$  tách ra ở pH > 8,8 (từ dung dịch  $\text{Mn}^{2+}$  0.01M). Kết tủa này tan dễ trong các axit loãng và muối amoni.



Mangan hydroxit tan một ít trong kiềm dư do tạo thành phức hydroxo:



$\text{Mn(OH)}_2$  dễ bị oxi hóa trong không khí tạo thành  $\text{MnO(OH)}_2$  hay  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  màu nâu rất ít tan trong nước, khó tan trong các axit.

Axit pecmanganic  $\text{HMnO}_4$  là axit rất mạnh, tương tự  $\text{HClO}_4$ .

### 1.2.2. Tính chất tạo phức

$\text{Mn}^{2+}$  tạo được các phức chất ít bền với axetat, thiocianat, amoniac, oxalat, sunfat, ...

Phức chất tương đối bền với EDTA là  $\text{MnY}^{2-}$  ( $\lg \beta = 14$ ), với  $\alpha$ ,  $\alpha'$  – dipiridin, o, o' – phenantrolin, hấp thu chủ yếu trong vùng ánh sáng tử ngoại.

$\text{Mn(III)}$  tồn tại chủ yếu ở các dạng phức bền, thường có màu đặc trưng: phức cloro  $\text{MnCl}^{2+}$  nâu đen, phức photphat  $\text{MnHPO}_4^+$  màu tím,  $\text{Mn(CN)}_6^{3-}$  đỏ thẫm,  $\text{Mn(CH}_3\text{COO)}_3$  đỏ thẫm...

$\text{Mn(IV)}$  tồn tại ở dạng phức rất bền:  $\text{Mn(CN)}_6^{4-}$ ,  $\text{MnCl}_6^{2-}$  (đỏ thẫm) và  $\text{MnF}_6^{2-}$  màu vàng.

### 1.2.3. Tính chất oxi hóa – khử

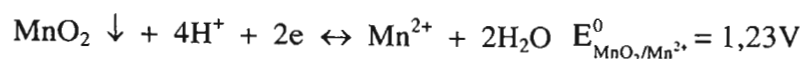
Do cấu trúc điện tử của Mn ở lớp vỏ ngoài cùng có  $3d^5 4s^2$  điện tử nên Mn có thể tồn tại nhiều số oxi hóa khác nhau từ Mn(II) đến Mn(VII).

Mn có tính khử mạnh  $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18\text{V}$ . Nó khử được  $\text{H}_2\text{O}$  và tan dễ trong các axit.

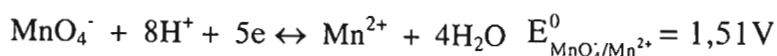
Mn (III) có tính oxi hóa mạnh  $E_{\text{Mn}^{III}/\text{Mn}^{II}}^0 = 1,5\text{V}$ . Thế oxy hóa khử phụ thuộc bản chất các axit có mặt. Trong dung dịch  $\text{CN}^-$ , Mn(III) mất hẳn tính oxi hóa mạnh do chuyển sang phức với  $\text{CN}^-$  bền hơn phức tương ứng của ion  $\text{Mn}^{2+}$

$$E_{\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}}^0 = -0,24\text{V}$$

Mn(IV) có tính oxi hóa tương đối mạnh :



Mn(VII) thể hiện tính oxi hóa rất mạnh trong môi trường axit :



Trong môi trường axit mạnh,  $\text{MnO}_4^-$  bị khử thành  $\text{Mn}^{2+}$ . Nó oxi hóa được  $\text{Cl}^-$  (thành  $\text{Cl}_2$ ),  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (thành  $\text{CO}_2$ ) khi đun nóng,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{As(III)}$ , ...

Khi pH tăng thì khả năng oxi hóa giảm, chỉ có các chất khử rất mạnh mới khử được  $\text{MnO}_4^-$  thành  $\text{Mn}^{2+}$  trong môi trường axit yếu, trung tính hoặc kiềm. Còn trong đa số trường hợp nó chỉ bị khử thành  $\text{MnO}_2$ .

Do Mn là nguyên tố đa hóa trị nên thường được sử dụng làm xúc tác cho các phản ứng oxi hóa khử.

### 1.3. DẠNG TỒN TẠI

Phần lớn mangan trong thiên nhiên được gặp trong hợp chất với kim loại hoặc lưu huỳnh và rất hiếm ở trạng thái tự do. Hàm lượng mangan trong vỏ trái đất chiếm khoảng 0.7%. Trong hợp chất vô cơ, mangan có số oxi hóa : 2, 3, 4, 6, 7, chủ yếu ở dạng quặng Mn như pyrolusit, Manganit, pailomelen, quặng phổ biến nhất là Rhombohedral rhoclocrosit, kali Permanganat, Mangan sunfua ... Trong hợp chất hữu cơ, Mn thường tồn tại dưới dạng Mangafodipir ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{MnN}_4\text{P}_2\text{H}_3\text{Na}_3$ ), Maneb ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnN}_2\text{S}_4$ ), Macozed ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnN}_2\text{S}_4\text{Zn}$ ), MMT(Methylcyclo-pentadienyl Manganese Tricarbonyl)( $\text{C}_9\text{H}_7\text{MnO}_3$ )... [14]

Trong nước Mn tồn tại ở trạng thái oxi hóa 2, 3 và 4 ở dạng tan, dạng phức chất và dạng lơ lửng. Độ tan của nó phụ thuộc vào pH, oxy hòa tan và sự có mặt của các chất tạo phức.

Trong nước ngầm hàm lượng Mn có thể đạt tới 1mg/L, thường ở dạng hóa trị II ( $Mn^{2+}$ ) vì không có mặt oxy hòa tan. Trong nước bề mặt hàm lượng Mn nhỏ, thường chỉ dưới 0.05mg/L.

Trong nước biển, tùy thuộc vào từng vùng có thể tìm thấy hàm lượng Mn vào khoảng 0.5 – 0.6 $\mu$ g/L.

Trong không khí hàm lượng Mn thường vào khoảng 0.01 đến 0.07  $\mu$ g/m<sup>3</sup>, ở những vùng công nghiệp có thể lên đến 0.2 – 0.3  $\mu$ g/m<sup>3</sup>. [13]

#### 1.4. VAI TRÒ VÀ CHUYỂN HÓA CỦA MANGAN TRONG CƠ THỂ [1]

##### 1.4.1. Sự xâm nhập mangan vào cơ thể người

Trong sản xuất công nghiệp, Mn vào cơ thể dưới dạng hợp chất, chủ yếu qua đường hô hấp, cũng có thể qua đường tiêu hóa từ bụi nuốt vào hoặc do dây dính bên ngoài cơ thể rồi qua miệng.

Các ngành sản xuất có thể gây nhiễm độc Mn :

- Khai thác quặng, chế tạo hợp chất Mn, tiếp xúc với bụi có Mn.
- Luyện kim, hàn điện, chế tạo pin khô, kỹ nghệ thủy tinh, kỹ nghệ hóa học...

##### 1.4.2. Chuyển hóa của Mn trong cơ thể

Hấp phụ qua đường hô hấp, các bụi hô hấp vào đến phế nang. Một số nhỏ bụi Mn được thanh lọc rồi nuốt vào đường tiêu hóa. Mn cũng qua đường tiêu hóa do ăn uống và chỉ có 3% được hấp phụ.

Sau khi vào máu, Mn tập trung vào gan trước tiên, một phần qua mật, tới tổ chức khác, Mn vào các ty lạp thể và các nhân tế bào.

Các tổ chức có hàm lượng Mn cao : não, tuyến nước bọt, tụy, gan, thận, ruột non, phổi, xương, tóc.



Mn đào thải qua phân, chỉ có một lượng nhỏ qua nước tiểu.

#### 1.4.3. Vai trò sinh học của Mangan [20]

Nguyên tố Mangan là một trong những nguyên tố vi lượng cần thiết cho cơ thể, là thành phần cần thiết cho của mô động vật, thực vật, là chất hoạt hóa các enzym trong cơ thể. Vì thế Mangan cần thiết cho sức khỏe của con người trong quá trình sinh trưởng phát triển, tham gia vào chu trình của glucid và lipid, là chất xúc tác của một số phản ứng enzym.

Những enzym có thể được hoạt hóa bởi Mangan rất nhiều như : hydrolase, kinase, decarboxylase... Tất cả những enzym trên giải quyết những quá trình trao đổi chất như sự hình thành xương, sản xuất ra năng lượng, protein và trao đổi chất béo.

Trong nhiều nghiên cứu cho thấy sự không bình thường của bộ xương do thiếu Mn. Ở chuột, heo, gà, thỏ, cừu, nếu thiếu Mn ở giai đoạn thai nghén sẽ gây nên những thiếu sót và làm chậm lại sự phát triển của xương, chân... và một số dị dạng khác.

Nếu thiếu Mn ở giai đoạn mang thai cũng gây nên những bất thường bẩm sinh như sự run và co rút ở đầu, chậm phát triển, sự phản xạ tự nhiên của cơ thể, sự thiếu sót trong quá trình phát triển xương sọ và tai...

Ở động vật, sự thiếu Mn gây nên sự khác thường về cấu trúc và chức năng tế bào, làm cho sự hấp thụ oxy giảm đáng kể, dẫn đến sự biến đổi các mô như gan, thận, tụy và tim. Mặt khác, sự thiếu hụt Mn dẫn đến làm giảm khả năng sử dụng glucose, dẫn đến bệnh tiểu đường, những kết quả tương tự cũng được tìm thấy ở người.

Đối với cơ thể con người, khi hàm lượng Mangan thấp sẽ dẫn đến gây rối loạn tâm thần và thể xác, là nguyên nhân dẫn đến sự trầm cảm, bệnh tâm thần phân liệt, nghiện rượu, cũng như bệnh nhiễm trùng và bệnh ung thư.

Nhu cầu Mangan hằng ngày của cơ thể người là 4-5mg, Mn được sử dụng để trao đổi đường, chất béo, thay thế xương và xương sụn. Tuy nhiên, chỉ có khoảng 3% Mn được cơ thể hấp thụ, vì vậy phải cung cấp đầy đủ lượng Mn cần thiết bổ sung cho lượng mất đi. Có rất nhiều loại thực phẩm và thảo dược có chứa Mn như : ngũ cốc, thịt cá, sữa, đậu phụng, dầu ôliu và một số loại thảo dược như : nấm linh chi, atiso, trà, nha đam ...

## CHƯƠNG 2 : CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH MANGAN

### 2.1. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH [3]

➤ Oxi hóa bằng  $\text{PbO}_2$  khi có  $\text{HNO}_3$  :

Có thể oxi hóa  $\text{Mn}^{2+}$  hoặc  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  thành  $\text{MnO}_4^-$  trong môi trường axit bằng hỗn hợp ( $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3$ ),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  khi có  $\text{Ag}^+$  xúc tác.

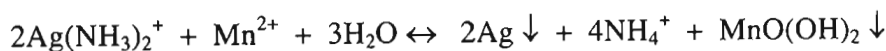
Phản ứng làm xuất hiện màu hồng của ion  $\text{MnO}_4^-$ . Độ nhạy vào khoảng  $5 \cdot 10^{-5}$  ion g/L  $\text{Mn}^{2+}$ .

Chú ý :

- Trong dung dịch không được có mặt ion  $\text{Cl}^-$ , không được cho dư ion  $\text{Mn}^{2+}$ .
- Một số cation có màu như :  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  làm giảm độ nhạy của phản ứng.

➤ Oxi hóa bằng  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  :

Trong môi trường  $\text{NH}_3$ , ion  $\text{Ag}^+$  oxi hóa  $\text{Mn}^{2+}$  thành  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  màu nâu và bị khử thành Ag màu đen :



Phản ứng được thực hiện dễ dàng trên giấy lọc. Độ nhạy  $5 \cdot 10^{-5}$  ion g/L  $\text{Mn}^{2+}$ . Độ nhạy tăng khi đun nóng. Tuy vậy, khi ấy cần làm thí nghiệm trắng, vì giấy lọc có thể khử ion  $\text{Ag}^+$  khi đun nóng.

Nếu trong dung dịch có mặt đồng thời cả  $\text{Mn}^{2+}$  và  $\text{Ag}^+$  thì khi nhỏ  $\text{NH}_3$  vào dung dịch sẽ có kết tủa đen xuất hiện ngay.

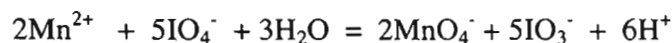
### 2.2. PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

#### 2.2.1. Phương pháp trắc quang [9], [13]

##### a. Phản ứng tạo Pecmanganat

Trong môi trường axit,  $\text{Mn}(\text{II})$  được oxy hóa bằng Pesunphat với sự có mặt của  $\text{AgNO}_3$  sẽ chuyển thành  $\text{MnO}_4^-$  có màu tím. Màu này bền trong 24 giờ nếu cho dư Pesunphat.

Nếu oxi hóa ion  $\text{Mn}^{2+}$  bằng  $\text{KIO}_4$  thì không cần dùng xúc tác.



Trong môi trường axit ion  $\text{Mn}^{2+}$  không màu bị oxi hóa chuyển sang  $\text{MnO}_4^-$  có màu tím và hấp thụ tại bước sóng  $\lambda = 550 \text{ nm}$ .

➤ **Điều kiện tiến hành thí nghiệm**

- Xây dựng đồ thị chuẩn bằng cách đo độ hấp thụ A tại bước sóng 550 nm với những dung dịch mangan đã biết trước nồng độ, trong khoảng 0.6 – 25  $\mu\text{g Mn/mL}$ .
- Tiến hành đo độ hấp thụ của mẫu tại bước sóng trên trong cùng điều kiện như đối với dung dịch chuẩn. Từ đó ta có thể xác định hàm lượng Mn trong mẫu.

➤ **Ưu điểm và nhược điểm**

- Phản ứng này tương đối nhạy và chọn lọc đối với Mn
- Đây là phương pháp thường được sử dụng nhiều nhất để xác định Mn, ở khoảng hàm lượng Mn từ ppm trở lên.

*b. Phản ứng với Formaldoxid [10], [27]*

Trong dung dịch đệm amoniac ( $\text{pH} = 9.5 - 10.5$ )  $\text{Mn(II)}$  tạo được phức bền màu đỏ cam với formaldoxid. Mn trong phức tồn tại số oxy hóa +3 nhờ sự oxy hóa của oxy không khí.

Phức này có cực đại hấp thụ tại bước sóng 450 – 455 nm.

Khoảng nồng độ tuân theo định luật Beer từ 0.14 – 6.0 mg Mn/L, với  $\epsilon = 11200 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Giới hạn phát hiện khoảng 0.05 mg/L.

**2.2.2. Phương pháp trắc quang động học xúc tác**

*2.2.2.1. Phản ứng chỉ thị oxy hóa Clorotrioxazobenzen (CITOAB) bởi  $\text{H}_2\text{O}_2$  [12]*

Trong môi trường kiềm  $\text{pH} = 10.5 - 10.8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  sẽ oxy hóa thuốc thử CITOAB, làm giảm màu của thuốc thử. Khi có mặt  $\text{Mn}^{2+}$  làm xúc tác thì cường

độ giảm màu của thuốc thử càng tăng và tỉ lệ với hàm lượng  $Mn^{2+}$ . Đo độ giảm hấp thu của thuốc thử CITOAB tại bước sóng  $\lambda_{max} = 503 \text{ nm}$ .

Phản ứng được tiến hành tại nhiệt độ  $t = 24^{\circ}\text{C}$  và thời gian 5 phút, với nồng độ  $C^0_{\text{CITOAB}} = 4.10^{-5}\text{M}$  và  $C^0_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.1\text{M}$ .

#### ➤ Ưu điểm

- Khoảng tuyến tính rộng từ  $2.10^{-8} - 2.10^{-7} \text{ M}$ .
- Phản ứng này rất nhạy và chọn lọc đối với  $Mn^{2+}$  có thể xác định siêu vi lượng nguyên tố này tới nồng độ  $2.10^{-8} \text{ M}$ . Độ nhạy này có thể tương đương với phương pháp hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa nhưng điều kiện áp dụng vào thực tế thuận lợi hơn.

#### 2.2.2.2. Phản ứng oxy hóa của Lục Malachit (LM) bởi Natri periodat [22]

Trong môi trường axit ( $\text{pH} = 3.8$ ), LM bị oxy hóa bởi Natri periodat xảy ra chậm nhưng khi có mặt  $Mn^{2+}$  làm xúc tác thì cường độ giảm màu của thuốc thử (LM) càng tăng và tỉ lệ với hàm lượng  $Mn^{2+}$ . Đo độ giảm hấp thu của thuốc thử LM tại bước sóng  $\lambda_{max} = 615 \text{ nm}$ .

Phản ứng được tiến hành tại nhiệt độ  $t = 40^{\circ}\text{C}$  và thời gian 30 phút, với nồng độ  $C^0_{\text{LM}} = 2.10^{-6}\text{M}$  và  $C^0_{\text{KIO}_4} = 2.10^{-4} \text{ M}$ .

Khoảng tuyến tính từ  $0.2 - 2.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ . Giới hạn phát hiện  $0.1 \text{ } \mu\text{g/L}$  và RSD 3.6%.

#### 2.2.2.3. Phản ứng oxy hóa Lục Metylen bởi Natri periodat [25]

Sự oxy hóa của Lục Metylen bởi Natri periodat xảy ra chậm nhưng khi có  $Mn^{2+}$  làm xúc tác và sự hiện diện của chất hoạt hóa 1,10 – Phenanthrolin thì phản ứng oxy hóa này xảy ra nhanh hơn. Đo độ giảm hấp thu của thuốc thử Lục Metylen tại bước sóng  $\lambda_{max} = 620 \text{ nm}$ . Ta có thể xác định hàm lượng  $Mn^{2+}$  có trong mẫu.

#### ➤ Điều kiện tiến hành thực nghiệm

- Lục Metylen  $4.10^{-5}$  M
- Đệm axetat 0.2M (pH = 4.0)
- 1,10 – Phenanthrolin  $2.10^{-3}$  M
- Natri periodat  $2,5.10^{-3}$  M
- Tại nhiệt độ  $35^{\circ}\text{C}$ .

➤ **Ưu điểm :**

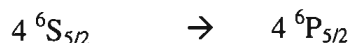
- Khoảng tuyến tính rộng từ 0.2 – 30 ng/mL.
- Phản ứng này rất nhạy và chọn lọc đối với  $\text{Mn}^{2+}$ . Có giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng thấp.
- Phương pháp này dễ thực hiện và có thể áp dụng để xác định Mn có trong nước, sữa và bia cho kết quả cực kỳ chính xác.

### 2.2.3. Phương pháp phổ hấp thu nguyên tử

Phương pháp này dựa trên sự nguyên tử hóa mẫu phân tích rồi đo độ hấp thu của hơi nguyên tử đối với bức xạ cộng hưởng đặc trưng phát ra từ đèn cathode rỗng. Hiện nay người ta sử dụng hai kỹ thuật nguyên tử hóa mẫu : ngọn lửa và không ngọn lửa.

#### 2.2.3.1. Phương pháp phổ hấp thu nguyên tử kỹ thuật ngọn lửa (F-AAS Flame Atomic Absorption Spectrometry) [8], [13]

Dưới nhiệt độ của ngọn lửa đèn khí ( $\text{C}_2\text{H}_2$  + không khí), Mn cho vạch phổ cộng hưởng đặc trưng, từ đó ta đo được cường độ hấp thu tại bước sóng  $\lambda = 279.5$  nm ứng với bước chuyển dời :



➤ **Điều kiện tiến hành thí nghiệm**

Xây dựng đường chuẩn của Mn và đo với điều kiện sau :

Bước sóng  $\lambda = 279.5$  nm.

Độ rộng khe = 0.1 nm.

Cường độ dòng = 0.5A (ampe).

Tiến hành đo độ hấp thụ A trong dung dịch mẫu với điều kiện như đo dung dịch chuẩn. Từ đường chuẩn suy ra hàm lượng Mn có trong mẫu phân tích.

Phương pháp này có giới hạn phát hiện 0.01 mg/L và khoảng tuyến tính 0.1 – 10 mg/L.

➤ **Ưu và nhược điểm**

- Độ nhạy và độ chọn lọc cao cho từng nguyên tố.
- Kỹ thuật phân tích và xử lý mẫu đơn giản dễ thực hiện.
- Mỗi nguyên tố phân tích cần hệ thống đèn riêng, tốn kém.

2.2.3.2. *Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử nhiệt điện (Kỹ thuật không ngọn lửa) [8]*

Tiêm vào lò một thể tích mẫu chính xác, tại đây mẫu sẽ được sấy khô, sau đó tro hóa và cuối cùng muối Mn bị phân hủy chuyển về trạng thái Mn nguyên tử.

➤ **Điều kiện tiến hành thí nghiệm**

- Xây dựng đường chuẩn của Mn và đo với điều kiện sau :
- Thể tích mẫu tiêm vào lò : 10 $\mu$ L
- Chương trình nhiệt độ : giai đoạn sấy 100<sup>0</sup>C trong vòng 15 giây, tro hóa ở 1200<sup>0</sup>C trong vòng 45 giây, nguyên tử hóa ở 2600<sup>0</sup>C trong vòng 4 giây.
- Dung dịch hỗ trợ Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1,95 .10<sup>-2</sup>M.
- Bước sóng  $\lambda$  = 279.5 nm.
- Từ độ hấp thụ, dựa vào đường chuẩn tính được nồng độ Mn có trong mẫu theo đơn vị  $\mu$ g/L hoặc mg/L.
- Giới hạn phát hiện 0.2  $\mu$ g/L. Khoảng tuyến tính 1 – 30  $\mu$ g/L.

➤ **Ưu và nhược điểm**



- Cho phép xác định hầu hết các nguyên tố kim loại. Giới hạn phát hiện thấp và độ nhạy tăng khoảng 20 -100 lần so với kỹ thuật ngọn lửa thông thường mà không cần chiết hay làm giàu mẫu.
- Cần thời gian phân tích dài hơn, dễ bị nhiễu do có độ nhạy cao, do đó cần được kiểm tra bằng phương pháp thêm chuẩn.

#### **2.2.4. Phương pháp Vôn ampe hòa tan catốt điện cực carbon (CVS – Cathodic Stripping Voltammetry) [26]**

Đầu tiên phải xảy ra quá trình tích góp trên bề mặt điện cực lượng chất tích góp tùy thuộc vào diện tích bề mặt điện cực nên để đảm bảo tín hiệu được ổn định thì diện tích bề mặt điện cực phải được cố định trong suốt quá trình tích góp cũng như giữa hai vùng tích góp khác nhau. Sau đó áp một thế để hòa tan điện cực đã tích góp. Phương pháp Vôn ampe hòa tan sử dụng các loại điện cực : điện cực giọt Hg treo, điện cực đĩa trơn, điện cực đĩa không trơn...

Phương pháp này có giới hạn phát hiện : 4 nM và RSD 5.3%

##### **➤ Điều kiện tiến hành thí nghiệm**

- Điện cực màng carbon điện trở 2Ω.
- Dung dịch điện phân 0.2M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ /0.1M KCl có môi trường pH = 7.2.
- Thế tích góp là 1.0V so với SCE.
- Thế hòa tan là 0.8V.
- Thời gian tích góp là 10s.
- Thời gian hòa tan là 120s.

##### **➤ Ưu và nhược điểm**

- Không bị ảnh hưởng bởi oxy hòa tan và các kim loại khác như : Cd(II), Cu(II), Ni(II), Cr(VI), Pb(II), Zn(II) và Fe(II).
- Độ chính xác cao, không gây độc hại bởi Hg.



- Phương pháp này chưa ứng dụng rộng rãi trong nước ta do chưa có nhiều loại điện cực.

### 2.2.5. Phương pháp cực phổ xung vi phân (Differential Pulse Polarography – DPP) [24]

Trong phương pháp DPP, điện cực được phân cực bằng một dòng điện áp một chiều biến thiên tuyến tính với tốc độ chậm. Nhưng vào cuối chu kỳ tạo giọt, trên khung điện áp biến đổi một chiều người ta đặt một xung điện áp có biên độ thay đổi trong khoảng từ 5 – 100 mV, thời gian áp xung từ 40 – 100 ms. Cường độ dòng được ghi 2 lần, một lần vào thời điểm  $t_1$  thường là 17 ms trước khi nạp xung, ghi dòng  $i_1$ . Lần hai đo tại thời điểm  $t_2$  thường là 17 ms trước khi ngắt xung, ghi dòng  $i_2$ . Hai giá trị đo này chứa cùng giá trị biến thiên của dòng tụ điện do quét tuyến tính nên khi lấy hiệu cường độ dòng sau hai lần ghi thì giá trị  $\Delta i = i_2 - i_1$  hầu như không phụ thuộc vào dòng tụ. Đường cực phổ biến thiên  $\Delta i$  theo E có dạng đỉnh, chiều cao đỉnh tỷ lệ với nồng độ chất điện hoạt có trong dung dịch. Thế của đỉnh có giá trị đặc trưng giống như thế bán sóng trong cực phổ cổ điển.

#### ➤ Ưu điểm

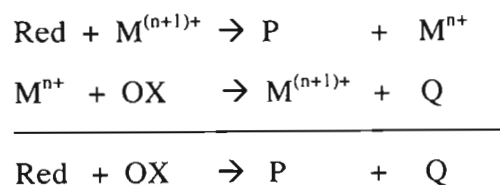
- Không bị ảnh hưởng bởi thế của các hợp chất thường có mặt trong nước tự nhiên.
- Cho phép xác định các ion khác đồng thời ở các môi trường pH khác nhau như Fe trong đệm ascorbat-citrat (pH = 9.5) hay Cr trong môi trường ascorbat-ammonium (pH = 9.8).

## CHƯƠNG 3 : CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG HỌC XÚC TÁC

### 3.1. KHÁI QUÁT VỀ PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG HỌC XÚC TÁC

Trong phương pháp động học xúc tác, hầu hết các phản ứng chỉ thị được sử dụng để xác định vi lượng các nguyên tố, đều dựa trên phản ứng oxi hóa khử trong đó các ion kim loại đa hóa trị đóng vai trò là xúc tác.

Trong suốt quá trình phản ứng, các ion này sẽ thay đổi số oxi hóa như sau :[17]



Với :

Red, Ox : chất tham gia phản ứng.

P, Q : sản phẩm phản ứng.

- Red : chất khử trong phương pháp động học xúc tác thường là các hợp chất vô cơ hoặc hữu cơ, trong quá trình phản ứng bị biến đổi thành sản phẩm P có màu hoặc không màu.
- Ox : chất oxi hóa thường là  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  ...
- $\text{M}^{(n+1)+}$  : chất xúc tác, thường là các ion của các nguyên tố đa hóa trị như : Fe, Cu, Mn, Cr, Co, Se, V... và ion phi kim như I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>.

Chất xúc tác  $\text{M}^{(n+1)+}$  đã tham gia vào các giai đoạn trung gian và lại được tái sinh trong giai đoạn cuối, nó không bị tiêu hao trong quá trình phản ứng mà chỉ làm thay đổi vận tốc phản ứng.

Phương pháp động học xúc tác được dùng nhiều trong phân tích hàm lượng vết các kim loại chuyển tiếp nhờ vào khả năng xúc tác của chính kim loại trong các phản ứng khác nhau.

Thông thường người ta sử dụng những qui trình dựa trên phản ứng oxy hóa khử của các hợp chất hữu cơ với xúc tác là các ion kim loại chuyển tiếp. Việc đo vận tốc của các phản ứng này có thể dựa trên việc đo độ hấp thụ quang học, phổ huỳnh quang hoặc hóa phát quang.

Để làm tăng hằng số vận tốc cũng như độ nhạy phản ứng là tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao. Nhưng sai số của việc xác định này là rất lớn.

Một khả năng làm tăng độ nhạy hơn nữa của phương pháp động học xúc tác là sử dụng chất hoạt hóa (Activator). Chất hoạt hóa không phải là chất xúc tác của phản ứng chỉ thị nhưng với sự có mặt của nó thì vận tốc phản ứng tăng lên rất mạnh.

Hiện nay, xu hướng sử dụng chất hoạt hóa để gia tăng hằng số vận tốc cũng như độ nhạy của phương pháp động học xúc tác là có triển vọng nhiều nhất.

Theo BONTCHEV [28] thì sự có mặt của chất hoạt hóa làm cho các giai đoạn trung gian hình thành và phân hủy một cách dễ dàng với năng lượng hoạt hóa thấp dẫn đến vận tốc phản ứng xảy ra nhanh.

Những chất hoạt hóa thường được sử dụng như : 1-10 phenanthroline (phen), ethylenediamine (en), nitrilotriacetic acid (NTA), 2,2 – bipyridine (bpy), histidine (his), amoniac, EDTA, acetylacetone, triethylenediamine (trien) ...[19]

Việc sử dụng sự hoạt hóa trong những phương pháp xúc tác cho phép làm tăng độ nhạy từ 2 – 4 lần về độ lớn và cải thiện độ chọn lọc của chúng [28]. Nhiều cơ chế hoạt hóa khác được thảo luận và sử dụng như một minh họa cho nguyên tắc chọn lựa một sự hoạt hóa thích hợp.

Cơ chế hoạt động của chất hoạt hóa trong quá trình này không giống như sự phụ thuộc vào vai trò của chất xúc tác trong phản ứng, tính chất của sự tương tác giữa chất xúc tác - chất hoạt hóa và bậc phản ứng ảnh hưởng trực tiếp bởi sự có mặt của chất hoạt hóa. Dựa vào những nhân tố trên, chất hoạt hóa có thể được phân loại thành những nhóm sau :[28]

- Chất hoạt hóa ảnh hưởng đến sự tác động qua lại giữa chất xúc tác và chất nền.
- Chất hoạt hóa tham gia vào việc tái tạo chất xúc tác.
- Chất hoạt hóa tham gia gián tiếp trong quá trình xúc tác.

Độ nhạy cao không phải là ưu điểm duy nhất có thể phát hiện bằng việc dùng chất hoạt hóa trong lĩnh vực phân tích xúc tác. Một khả năng khác dường như có nhiều thuyết phục hơn đó là sự chọn lựa chất hoạt hóa cho một phản ứng xúc tác làm tăng khả năng xúc tác của ion sẽ được xác định, đồng thời ngăn chặn các khả năng xúc tác khác có thể can thiệp. Như trường hợp cải thiện độ nhạy và độ phát hiện có thể được tiến hành cùng lúc.

Đối với Mn(II) phương pháp động học xúc tác thực hiện trên nhiều hệ phản ứng khác nhau với chất oxy hóa thường là  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  hay  $\text{O}_2$  hòa tan, chất khử thường là các phẩm màu hữu cơ.

Một số hệ dùng trong phản ứng trắc quang động học xúc tác xác định Mn(II) :

- Methylene green – phen –  $\text{NaIO}_4$  [25]
- Rodamin B – phen –  $\text{KIO}_4$  [31]
- Acid Sulphanilic – phen –  $\text{KIO}_4$  [15]
- Rose Bengal – NTA –  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  [19]
- 2,2' – Azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) –  $\text{KIO}_4$ . [29]

- Trioxazobenzene (TOAB) –  $H_2O_2$  [11] và các dẫn xuất Halogen của TOAB –  $H_2O_2$  [12]
- Tiron –  $H_2O_2$  [17]

### 3.2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA PHẢN ỨNG ĐỘNG HỌC XÚC TÁC [18], [21]

Cho phản ứng tổng quát giữa hai chất A và B tạo ra X và Y :

	A	+	B	→	X	+	Y
Lúc đầu	a		b		0		0
Phản ứng	x		x		x		x
Lúc sau	a-x		b-x		x		x

Với : a, b là nồng độ ban đầu của A và B.

x là nồng độ tham gia phản ứng.

Vận tốc phản ứng có thể biểu diễn theo công thức sau :

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a-x)(b-x) \quad (3.1.1)$$

Với :  $K_1$  là hằng số vận tốc phản ứng.

Nếu trường hợp nồng độ của B quá lớn thì sự giảm nồng độ của B trong quá trình phản ứng là không đáng kể, khi đó có thể xem  $b - x = b$ .

Khi đó :  $K_1(b - x) = K_1.b = K_2$

$$V = \frac{dx}{dt} = K_2.(a-x) \quad (3.1.2)$$

Biểu thức (3.1.2) được gọi là phản ứng giả bậc 1.

Khi có sự tham gia của chất xúc tác thì :

$$V = \frac{dx}{dt} = K_2.C_{xt}(a-x) \quad (3.1.3)$$

Với :  $C_{xt}$  là nồng độ chất xúc tác.

Lấy tích phân 2 vế của phương trình trên ta được :

$$\int \frac{dx}{dt} = \int K_2 \cdot C_{xt} (a-x) \quad (3.1.4)$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{dx}{a-x} = \int K_2 \cdot C_{xt} \cdot dt \quad (3.1.5)$$

$$\Leftrightarrow -\ln(a-x) = K_2 \cdot C_{xt} \cdot t + C' \quad (3.1.6)$$

Khi :  $x = 0$  và  $t = 0$  thì  $-\ln a = C'$

$$\ln \frac{a}{a-x} = K_2 \cdot C_{xt} \cdot t \quad (3.1.7)$$

Hay :  $\lg \frac{a}{a-x} = K \cdot C_{xt} \cdot t \quad (3.1.8)$

Với :  $K = \frac{K_2}{2.303}$

Vậy phương trình động học của phản ứng gắn liền với nồng độ của chất xúc tác.

### 3.3. PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG THEO PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG [21]

Công thức tính độ hấp thụ A :  $A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (3.1.9)$

Với :  $\varepsilon$  là hệ số hấp thụ phân tử

$l$  là chiều dài cuvet

$C$  là nồng độ chất hấp thụ

Từ phương trình động học theo nồng độ ta chuyển sang phương trình động học theo độ hấp thụ A của dung dịch chỉ thị nền.

Lúc đầu khi chưa có xúc tác :  $A_0 = \varepsilon \cdot l \cdot C_0$

Khi có chất xúc tác thêm vào thì nồng độ phản ứng là  $C$  và độ hấp thụ tương ứng là A :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Với  $C_0$  chính là  $a$  và  $C = a - x$

Khi đó :  $\frac{a}{a-x} = \frac{A_0}{A}$

Hay :  $\lg \frac{a}{a-x} = \lg \frac{A_0}{A}$

Vậy :  $\lg \frac{A_0}{A} = K \cdot C_{xt} \cdot t \quad (3.1.10)$

Lúc này phương trình động học được chuyển sang biến thiên với độ hấp thụ quang học.

Thật vậy với nồng độ chất xúc tác thay đổi sẽ làm vận tốc phản ứng thay đổi dẫn đến cường độ màu thay đổi thông qua việc đo độ hấp thụ cũng thay đổi. Dựa vào sự thay đổi này ta tiến hành lập dãy chuẩn đo độ hấp thụ dựa theo sự thay đổi nồng độ chất xúc tác.

Ta có thể vẽ đồ thị  $\lg \frac{A_0}{A}$  theo  $t$  nếu  $C_{xt}$  không đổi.

Hoặc vẽ đồ thị  $\lg \frac{A_0}{A}$  theo  $C_{xt}$  với thời gian cố định.

Hoặc vẽ đồ thị  $\Delta A = (A_0 - A)$  theo  $C_{xt}$  với thời gian cố định.

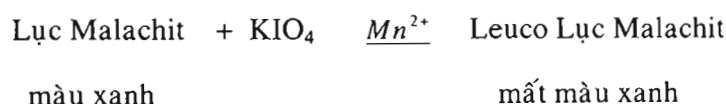
Những phương pháp động học xúc tác là con đường lựa chọn hấp dẫn cho việc xác định hàm lượng vết của một số ion đa hóa trị. Vì nó thích hợp với điều kiện về hóa chất và trang thiết bị sẵn có trong các phòng thí nghiệm phân tích của chúng ta, mà về độ nhạy không thua kém một số phương pháp vật lý hiện đại thường đòi hỏi đầu tư lớn và giá thành cao.

## CHƯƠNG 4 : MỤC TIÊU ĐỀ TÀI - NỘI DUNG NGHIÊN CỨU - HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ

### 4.1. MỤC TIÊU ĐỀ TÀI

Trong đề tài này, chúng tôi nghiên cứu phản ứng động học dựa trên khả năng xúc tác của Mn(II) trong phản ứng oxy hóa khử của hệ phản ứng Lục Malachit và KIO<sub>4</sub> trong môi trường axit. Đo độ hấp thụ của dung dịch và dựa vào sự giảm màu của Lục Malachit ta có thể tính được hàm lượng Mn(II) có trong mẫu.

Một cách tổng quát có thể biểu diễn phản ứng trên như sau :



Phương trình vận tốc của phản ứng động học xúc tác ở trên là :

$$v = \frac{d[\text{Leuco LM}]}{dt} = k \cdot [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{LM}] \cdot [\text{KIO}_4] \quad (4.1)$$

Trong đó : k là hằng số vận tốc của phản ứng

Bằng cách tổ hợp phương trình (3.1.10) và kết hợp chặt chẽ với định luật Beer, chúng ta đạt được biểu thức cuối cùng dưới điều kiện cố định nồng độ ban đầu của LM và KIO<sub>4</sub>.

$$\lg \frac{A_0}{A} = k' \cdot [\text{Mn}^{2+}] \cdot t \quad (4.2)$$

Trong đó : t là thời gian phản ứng

Từ phương trình (4.2) và dãy chuẩn ta có thể tính được hàm lượng Mn(II) có trong mẫu.

Từ qui trình của hệ phản ứng LM + KIO<sub>4</sub>, chúng tôi tiến hành nghiên cứu tiếp qui trình có thêm chất hoạt hóa NTA. Sau đó đánh giá để chọn qui trình



phân tích Mangan tốt hơn và ứng dụng qui trình đó để xác định hàm lượng Mn(II) có trong mẫu nấm linh chi, atisô, nha đam và nước sinh hoạt .

#### 4.2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng để xây dựng qui trình xác định Mn(II) bằng phương pháp trắc quang động học xúc tác trên một số hệ phản ứng LM và KIO<sub>4</sub>.
2. Khảo sát ảnh hưởng của chất hoạt hóa (activator) NTA.
3. Khảo sát ảnh hưởng của các ion thường gặp trong mẫu thật và biện pháp loại trừ.
4. Ứng dụng qui trình để xác định Mn(II) trong mẫu nấm linh chi, atisô, nha đam, nước sinh hoạt.

#### 4.3. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ

##### 4.3.1. Hóa chất

Các hóa chất tinh khiết phân tích gồm :

- MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O
- Malachite Green (Lục Malachit - LM)
- CH<sub>3</sub>COONa
- CH<sub>3</sub>COOH 99%
- KIO<sub>4</sub>
- Nitrilotriacetic acid (NTA)
- HCl 37%
- NaF
- Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O
- NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O
- Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O
- CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%
- $\text{NaCl}$
- $\text{KCl}$
- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CaCO}_3$
- Nước cất hai lần.

#### 4.3.2. Chuẩn bị hóa chất

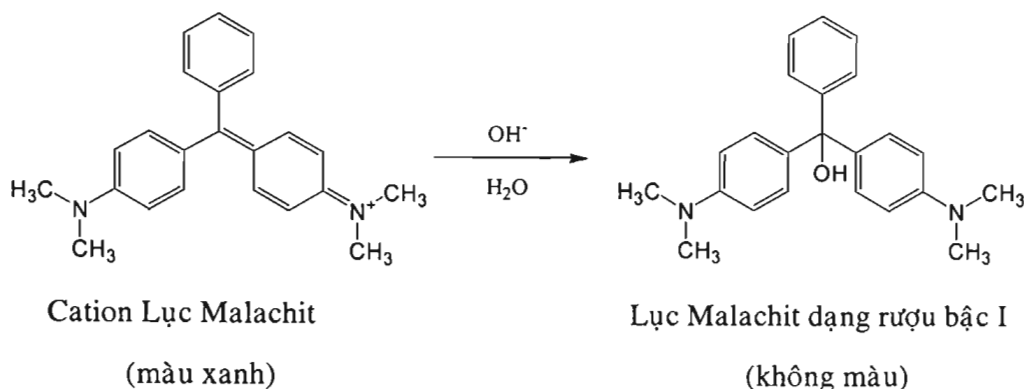
- Dung dịch chuẩn  $\text{Mn(II)}$  1000 mg/L : Cân chính xác 1.5377g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , hòa tan trong khoảng 100 mL nước cất, thêm vào 1mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc, định mức thành 500mL. Xác định chính xác nồng độ của  $\text{Mn(II)}$  bằng cách chuẩn độ với EDTA.
- Dung dịch chuẩn  $\text{Mn(II)}$  10 mg/L : Hút chính xác 1mL dung dịch chuẩn  $\text{Mn(II)}$  1000 mg/L cho vào bình định mức 100 mL, thêm nước cất đến vạch.
- Dung dịch chuẩn  $\text{Mn(II)}$  100  $\mu\text{g/L}$  : Hút chính xác 1mL dung dịch chuẩn  $\text{Mn(II)}$  10 mg/L cho vào bình định mức 100 mL, thêm nước cất đến vạch. Dung dịch này phải được chuẩn bị hằng ngày.
- Dung dịch Lục Malachit (LM)  $4 \cdot 10^{-4}$  M : Cân chính xác 0.1854g LM, hòa tan trong 200 mL nước cất, thêm vào 0.5 mL  $\text{HCl}$  0.1M và định mức thành 500 mL.
- Dung dịch  $\text{KIO}_4$  0.02M : Cân 4.6232g  $\text{KIO}_4$  hòa tan trong nước cất và định mức thành 1000 mL.
- Dung dịch Nitrilotriacetic acid (NTA) 0.01M : Cân 0.9550g NTA hòa tan trong nước cất và định mức thành 500 mL.
- Dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0.2M : Cân 27.4910g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  hòa tan trong nước cất và định mức thành 1000 mL.

- Dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1M : Lấy 57.48 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  99% định mức bằng nước cất thành 1000 mL.
- Dung dịch đệm pH = 4.0 được tạo thành từ 2 dung dịch trên theo tỷ lệ :  $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{CH}_3\text{COONa} = 1 : 1$  và điều chỉnh lại bằng máy pH.
- Dung dịch  $\text{F}^-$  1000 mg/L : Cân 0.2256g NaF hòa tan trong nước cất và định mức thành 100 mL.
- Dung dịch Cu(II) 1000 mg/L : Cân 1.9700g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  hòa tan trong nước cất, thêm vào vài giọt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc và định mức thành 500 mL.
- Dung dịch Cr(III) 1000 mg/L : Cân 3.8865g  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  hòa tan trong nước cất và định mức thành 500 mL.
- Dung dịch Fe(III) 1000 mg/L : Cân 4.3488g  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  hòa tan trong nước cất, thêm vào vài giọt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và định mức thành 500 mL.
- Dung dịch Al(III) 1000 mg/L : Cân 6.2328g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  hòa tan trong nước cất, thêm vào vài giọt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và định mức thành 500 mL.
- Dung dịch Ca(II) 1000 mg/L : Cân 1.2638g  $\text{CaCO}_3$  hòa tan trong nước cất, và định mức thành 500 mL
- Dung dịch Mg(II) 1000 mg/L : Cân 5.1867g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  hòa tan trong nước cất và định mức thành 500 mL
- Dung dịch Zn(II) 1000 mg/L : Cân 2.2231g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  hòa tan trong nước cất, thêm vào vài giọt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và định mức thành 500 mL
- Dung dịch  $\text{Na}^+$  1000 mg/L : Cân 1.2768g NaCl hòa tan trong nước cất và định mức thành 500 mL
- Dung dịch  $\text{K}^+$  1000 mg/L : Cân 0.9599g KCl hòa tan trong nước cất và định mức thành 500 mL
- Dung dịch  $\text{Cl}^-$  1000 mg/L : Cân 0.8281g NaCl hòa tan trong nước cất và định mức thành 500 mL



Hằng số ion hóa ( $pK_a$ ) của Lục Malachit là 6.90. Các dạng tồn tại của Lục Malachit (LM) phụ thuộc vào pH của môi trường.

Khi pH của dung dịch tăng thì sẽ có sự chuyển hóa của muối Lục Malachit thành Lục Malachit dạng rượu bậc I (carbinol) không màu :



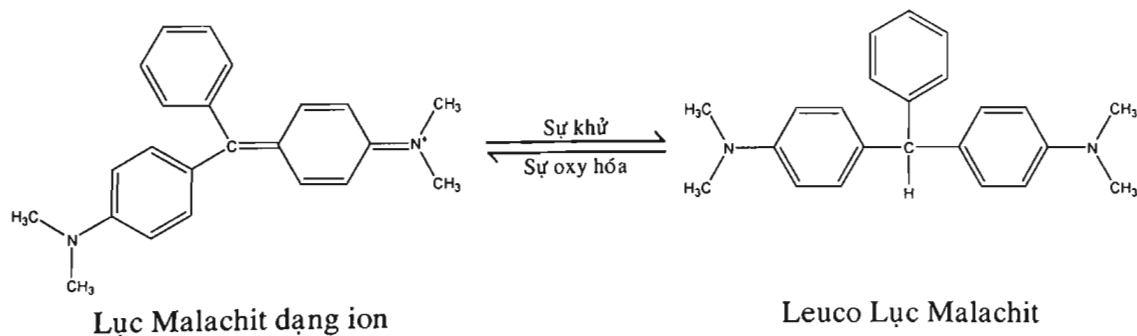
Ở pH = 4.0 , 100% LM tồn tại ở dạng cation.

Ở pH = 6.9 , 50% LM mang điện tích dương.

Ở pH = 10.1 , toàn bộ LM chuyển thành dạng carbinol không màu.

Do đó dung dịch LM pha trong dung dịch nước sẽ dần bị mất màu vì chuyển thành dạng carbinol không màu. Các dung dịch LM muốn được sử dụng trong thời gian lâu hơn cần giữ dung dịch trong môi trường axit loãng.

Leuco Lục Malachit là một dạng chuyển hóa của Lục Malachit là sản phẩm của quá trình khử bởi những chất oxy hóa như  $KIO_4$ ,  $H_2O_2$  ... Ngược lại người ta cũng có thể dùng những chất sau đây :  $PbO_2$ , 2,3 dicloro – 5,6 dicyano – 1,4 benzoquinon để oxy hóa Leuco Lục Malachit về Lục Malachit.



(màu xanh,  $\lambda_{\max} = 618 \pm 2 \text{ nm}$ )

(không màu,  $\lambda_{\max} = 263 \pm 2 \text{ nm}$ )

Trong điều kiện tự nhiên, dưới tác dụng của ánh sáng và nhiệt độ, Lục Malachit dạng ion cũng sẽ chuyển dần thành Leuco Lục Malachit.

➤ *Ứng dụng :*

Làm chất nhuộm màu trong phép soi kính hiển vi, làm thuốc thử định tính các sunfat, màu của dung dịch LM thay đổi theo pH nên LM còn được dùng làm chỉ thị pH, khoảng đổi màu từ vàng sang xanh lá cây ở pH từ 0 – 2 và từ xanh lá cây sang không màu ở từ pH = 10.

Trong lĩnh vực thủy sản, LM có tác dụng kháng khuẩn mạnh nên trước đây nó được sử dụng để xử lý nước, phòng trị các bệnh nấm thủy mi, bệnh trùng quả dưa và một số ký sinh trùng gây bệnh khác trong các mô hình nuôi trồng thủy sản.

Ngoài ra, LM còn có công dụng khác như : dùng làm chất tạo màu, nhuộm màu trong tơ, len, sợi đay, da thuộc, vải bông, giấy...

## CHƯƠNG 5 : KHẢO SÁT CÁC ĐIỀU KIỆN TỐI ƯU CỦA PHÉP XÁC ĐỊNH $Mn(II)$ BẰNG HỆ LỤC MALACHIT VÀ KALI IODAT

Để khảo sát các điều kiện tối ưu của phép xác định  $Mn(II)$  bằng hệ phản ứng Lục Malachit (LM) và Kaliiodat ( $KIO_4$ ), chúng tôi tiến hành khảo sát phổ hấp thu của thuốc thử (LM) và các hỗn hợp của LM với  $KIO_4$ ,  $Mn(II)$  bằng cách quét phổ tự động trên thiết bị hiện có của phòng thí nghiệm.

### 5.1. KHẢO SÁT PHỔ HẤP THU CỦA LM VÀ CÁC HỖN HỢP CỦA LM VỚI $KIO_4$ , $Mn(II)$ .

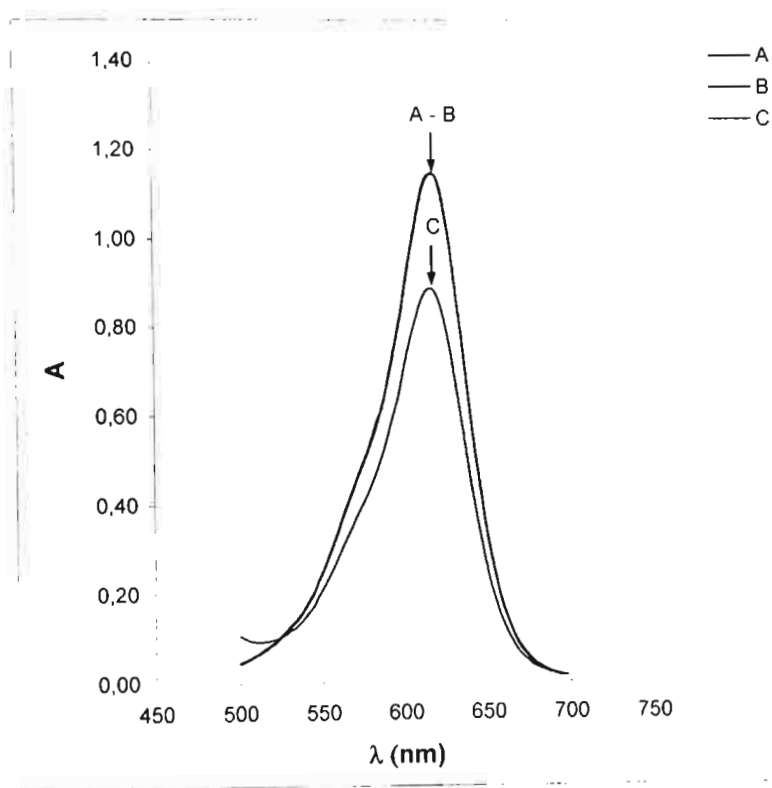
Theo [28] thì thuốc thử LM chỉ bền ở môi trường axit yếu, do đó chúng tôi tiến hành chuẩn bị 3 dung dịch dưới đây ở môi trường đệm acetat pH = 4.0 :

- Dung dịch A : LM
- Dung dịch B :  $KIO_4$  + LM
- Dung dịch C :  $KIO_4$  +  $Mn(II)$  4  $\mu g/L$  + LM

Cho vào bình định mức 50 mL : 2mL dung dịch đệm pH = 4.0, 1mL  $KIO_4$  0.02M sau đó thêm nước cất hai lần đến thể tích khoảng quá nửa bình. Lắc hỗn hợp rồi đặt bình vào máy điều nhiệt đã được điều chỉnh ở 30°C. Giữ trong máy điều nhiệt một thời gian khoảng 10 phút (có thể kiểm tra bằng nhiệt kế). Sau đó lấy ra và cho nhanh vào 1mL LM  $4.10^{-4}M$  rồi định mức bằng nước cất 2 lần (những chất này cũng được để trong máy điều nhiệt ở cùng nhiệt độ trên). Trộn đều hỗn hợp. Thời điểm bắt đầu phản ứng là khi cho 1mL LM  $4.10^{-4}M$  vào bình phản ứng.

Dung dịch so sánh là nước cất 2 lần.

Để tìm bước sóng đo thích hợp, chúng tôi ghi phổ trên máy quang phổ UV – VIS GENESYS 20 (Thermo spectronic) của 3 dung dịch trên từ  $\lambda = 500$  nm đến  $\lambda = 700$  nm, tại nhiệt độ  $30^{\circ}\text{C}$  và thời gian phản ứng 30 phút, thu được phổ như hình 5.1 :



**Hình 5.1 : Phổ hấp thụ của 3 dung dịch A, B, C (pH = 4.0)**

**A : LM**

**B :  $\text{KIO}_4$  + LM**

**C :  $\text{KIO}_4$  +  $\text{Mn(II)}$  4  $\mu\text{g/L}$  + LM**

Từ hình 5.1 cho thấy dung dịch LM trong đệm pH = 4.0 cũng như khi có mặt  $\text{KIO}_4$  hay  $\text{Mn(II)}$  đều có cực đại hấp thụ tại bước sóng  $\lambda_{\text{max}} = 618$  nm.

Đối với phổ hấp thụ của sản phẩm oxy hóa LM bởi  $\text{KIO}_4$  với xúc tác  $\text{Mn(II)}$  (phụ lục 18) hấp thụ không đáng kể ở vùng bước sóng 618 nm nhưng hấp thụ mạnh cực đại ở vùng tử ngoại. Về nguyên tắc có thể lợi dụng sự xuất hiện cực



đại tử ngoại này để nghiên cứu động học phản ứng. Nhưng để tiện áp dụng rộng với nhiều máy đo khả kiến chúng tôi chỉ tập trung khảo sát cực đại của LM ở 618 nm.

## 5.2. KHẢO SÁT SỰ PHỤ THUỘC CỦA VẬN TỐC PHẢN ỨNG VÀO NỒNG ĐỘ CỦA CÁC CHẤT PHẢN ỨNG.

Vận tốc của phản ứng động học phụ thuộc vào nồng độ của các chất phản ứng nên ta phải khảo sát nồng độ của LM và  $\text{KIO}_4$ . Vì phản ứng giữa LM và  $\text{KIO}_4$  là phản ứng chỉ thị do đó vận tốc phản ứng được tính theo sự biến đổi cường độ hấp thụ của thuốc thử LM trong một đơn vị thời gian. Phương trình động học tổng quát của hệ phản ứng này là :

$$V = K \cdot C_{\text{LM}}^{n_{\text{LM}}} \cdot C_{\text{KIO}_4}^{n_{\text{KIO}_4}} \cdot C_{\text{Mn}}^{n_{\text{Mn}}} \quad (1)$$

Bằng thực nghiệm chúng ta có thể xác định các giá trị bậc phản ứng riêng đối với mỗi chất, tức là những chỉ số  $n_{\text{LM}}$ ;  $n_{\text{KIO}_4}$ ;  $n_{\text{Mn}}$  trong phương trình động học trên.

### 5.2.1. Bậc phản ứng theo thuốc thử màu LM

Vì cường độ màu của thuốc thử LM tỷ lệ với nồng độ màu hay độ hấp thụ của dung dịch thuốc thử trong một đơn vị thời gian là đại lượng đặc trưng cho tốc độ phản ứng, ta có :

$$V_{\text{phản ứng}} = \frac{\Delta A}{\Delta t} \quad (2)$$

Từ phương trình (1) ở trên, nếu trong dãy thí nghiệm có nồng độ ban đầu của thuốc thử LM khác nhau, nhưng lấy nồng độ của  $\text{KIO}_4$  và  $\text{Mn(II)}$  như nhau trong cả dãy thí nghiệm thì ta thấy vận tốc ban đầu của phản ứng sẽ là :

$$V_0 = K' \cdot C_{\text{LM}}^{n_{\text{LM}}} \quad (3)$$

Với :  $K' = K \cdot C$

K là hằng số vận tốc phản ứng

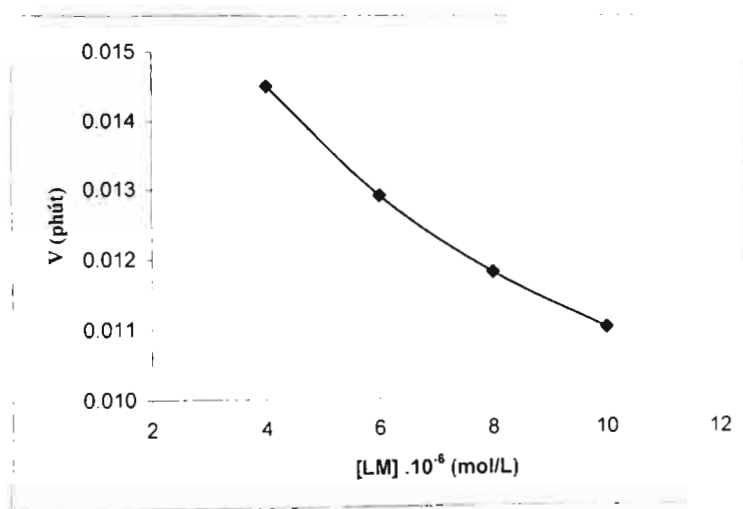
C là một hằng số

Từ đó có thể xác định được bậc phản ứng  $n_{LM}$  theo công thức sau :

$$n_{LM} = \frac{\lg \frac{V_1}{V_2}}{\lg \frac{C_{LM}^1}{C_{LM}^2}} \quad (4)$$

Theo nguyên tắc trên, chúng tôi tiến hành thí nghiệm với thuốc thử LM có nồng độ ban đầu khác nhau, còn  $C_{KIO_4}^0 = 4.10^{-4}M$  và  $C_{Mn(II)}^0 = 4\mu g/L$  lấy như nhau trong cả dãy thí nghiệm.

Kết quả nghiên cứu về sự phụ thuộc vận tốc phản ứng vào nồng độ thuốc thử LM ( $V = f(C_{LM}^0)$ ) được biểu diễn trên hình 5.2.1 và phụ lục 2.



**Hình 5.2.1 : Sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng vào nồng độ thuốc thử LM**

Khi  $C_{KIO_4}^0 = 4.10^{-4}M$  ;  $C_{Mn(II)}^0 = 4\mu g/L$  ;  $pH = 4.0$  ;  $t^0 = 30^0C$

Từ hình 5.2.1 cho thấy nồng độ của thuốc thử LM càng tăng thì vận tốc phản ứng càng giảm.

Tính toán từ những dữ kiện thực nghiệm theo (4), đã xác định được các chỉ số  $n_{LM}$ , kết quả được nêu trong bảng 5.2.1. Giá trị  $n_{LM}$  ghi trong bảng là chỉ số

trung bình của bậc phản ứng theo thuốc thử LM trong một khoảng nồng độ xác định do bị hạn chế bởi giới hạn của phép đo quang động học.

**Bảng 5.2.1 : Sự thay đổi độ hấp thu theo nồng độ thuốc thử LM và chỉ số bậc phản ứng  $n_{LM}$**

$C_{LM}$ (mol/L)	$A_0$	A	$\Delta A$	$\bar{n}_{LM}$
$4 \cdot 10^{-6}$	0.579	0.123	0.456	- 0.36
$6 \cdot 10^{-6}$	0.866	0.474	0.392	
$8 \cdot 10^{-6}$	1.154	0.800	0.354	
$10 \cdot 10^{-6}$	1.440	1.113	0.327	

**Nhận xét :**

Từ bảng 5.2.1 cho thấy chỉ số bậc phản ứng của thuốc thử LM ( $n_{LM}$ ) âm, điều này chứng tỏ rằng nồng độ chất màu càng lớn thì phản ứng xảy ra càng chậm.

Từ kết quả trên có thể đưa ra một nhận xét về cơ chế phản ứng như sau :

Thuốc thử LM khó phản ứng trực tiếp với  $KIO_4$  (thực tế là phản ứng nền rất yếu), chúng chỉ bị chuyển hóa khi có mặt sản phẩm trung gian của phản ứng giữa  $KIO_4$  và  $Mn(II)$ . Sản phẩm này có thể là những ion mangan hóa trị cao.

Khi nồng độ chất màu LM lớn, các ion  $Mn(II)$  sẽ bị che phủ, phong tỏa mạnh, do đó khó tiếp xúc được tới các phân tử  $KIO_4$  để tương tác tạo ra những sản phẩm trung gian có khả năng oxy hóa phân tử chất màu LM.

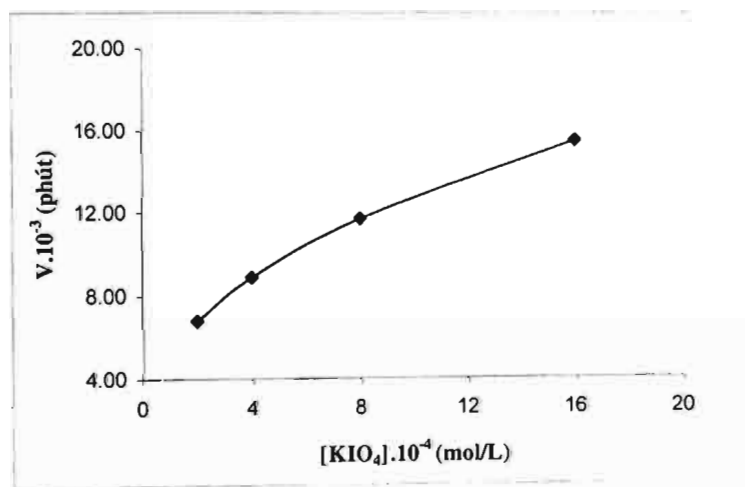
Đối với mục đích phân tích động học đo quang để xác định hàm lượng  $Mn(II)$  thì nồng độ của thuốc thử LM không nên lấy bằng hoặc kém ngưỡng dưới ở nồng độ ghi trong bảng 5.2.1 vì khi ấy vận tốc phản ứng quá lớn ta không thể điều tiết được để thu kết quả tốt. Mặt khác cũng không nên dùng nồng độ lớn hơn ngưỡng nồng độ trên đã ghi trong bảng 5.2.1 vì khi đó vận tốc phản ứng thấp và hơn nữa độ chính xác của phép đo quang cũng kém vì độ hấp thu quá lớn.

Để có thể xác định Mn(II) trong một khoảng rộng chúng tôi chọn :  $C_{LM} = 8.10^{-6}$  M cho các khảo sát tiếp theo.

### 5.2.2. Bậc phản ứng theo $KIO_4$

Tương tự như trên, để tìm bậc phản ứng theo  $KIO_4$  ta cũng dùng cách đo vận tốc ban đầu với điều kiện phản ứng là thay đổi nồng độ đầu của  $KIO_4$  còn lấy như nhau về nồng độ của LM  $8.10^{-6}$  M và  $C_{Mn(II)}^0 = 4\mu g/L$  trong một dãy thí nghiệm.

Kết quả nghiên cứu về sự phụ thuộc vận tốc phản ứng vào nồng độ  $KIO_4$  ( $V = f(C_{KIO_4}^0)$ ) được biểu diễn trên hình 5.2.2 và phụ lục 3 :



Hình 5.2.2 : Sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng vào nồng độ  $KIO_4$

Khi  $C_{LM}^0 = 8.10^{-6}$  M ;  $C_{Mn(II)}^0 = 4\mu g/L$  ; pH = 4.0 ;  $t^0 = 30^0$  C

Dựa vào hình 5.2.2 cho thấy nồng độ của thuốc thử  $KIO_4$  càng tăng thì vận tốc phản ứng càng tăng.

Tính toán từ những dữ kiện thực nghiệm theo (4), đã xác định được các chỉ số  $n_{KIO_4}$ , kết quả được nêu trong bảng 5.2.2. Giá trị  $n_{KIO_4}$  ghi trong bảng là chỉ số trung bình của bậc phản ứng theo thuốc thử  $KIO_4$  trong một khoảng nồng độ xác định do bị hạn chế bởi giới hạn của phép đo quang động học :

**Bảng 5.2.2 : Sự thay đổi độ hấp thu theo nồng độ thuốc thử  $\text{KIO}_4$  và chỉ số bậc phản ứng  $n_{\text{KIO}_4}$**

$C_{\text{KIO}_4}$ (mol/L)	$A_0$	A	$\Delta A$	$\bar{n}_{\text{KIO}_4}$
$2 \cdot 10^{-4}$	1.295	1.091	0.204	0.40
$4 \cdot 10^{-4}$	1.210	0.943	0.267	
$8 \cdot 10^{-4}$	1.154	0.802	0.352	
$16 \cdot 10^{-4}$	1.067	0.603	0.464	

**Nhận xét :**

Từ bảng 5.2.2, cho thấy chỉ số bậc phản ứng của thuốc thử  $\text{KIO}_4$  ( $n_{\text{KIO}_4}$ ) dương, điều này chứng tỏ rằng nồng độ  $\text{KIO}_4$  càng lớn thì phản ứng xảy ra càng nhanh.

Đối với mục đích phân tích động học đo quang để xác định hàm lượng Mn(II) thì nồng độ của thuốc thử  $\text{KIO}_4$  không nên lấy bằng hoặc kém ngưỡng dưới ở nồng độ ghi trong bảng 5.2.2 vì khi đó vận tốc phản ứng thấp và hơn nữa độ chính xác của phép đo quang cũng kém vì độ hấp thu quá lớn. Mặt khác cũng không nên dùng nồng độ lớn hơn ngưỡng nồng độ trên đã ghi trong bảng 5.2.1 vì khi ấy vận tốc phản ứng quá lớn ta không thể điều tiết được để thu kết quả tốt.

Để có thể xác định Mn(II) trong một khoảng rộng chúng tôi chọn :  $C_{\text{KIO}_4} = 4 \cdot 10^{-6}$  M gấp 100 lần so với nồng độ của thuốc thử LM  $8 \cdot 10^{-6}$  M để đảm bảo phản ứng giả bậc một đối với chất nền.

Từ kết quả xác định bậc phản ứng của thuốc thử LM và  $\text{KIO}_4$  cho thấy phương trình động học của hệ phản ứng này là bậc nhất theo Mn(II) vì bậc phản ứng của LM âm (-0.36) còn bậc phản ứng của  $\text{KIO}_4$  (0.40) dương nên gần như loại trừ nhau.

### 5.3. KHẢO SÁT THỨ TỰ PHẢN ỨNG

Đối với phản ứng động học, việc cho thứ tự các chất vào tiến trình phản ứng là rất quan trọng vì yếu tố này liên quan đến vận tốc của quá trình.

Chúng tôi tiến hành khảo sát 3 trường hợp sau :

➤ Trường hợp 1 :

Bình (I) : 1mL LM  $4.10^{-4}M$  + 2mL  $KIO_4$  0.02M + 2mL đệm

Bình (II) : 2mL Mn(II) 100  $\mu g/L$ .

➤ Trường hợp 2 :

Bình (I) : 1mL LM  $4.10^{-4}M$  + 2mL Mn(II) 100  $\mu g/L$  + 2mL đệm

Bình (II) : 2mL  $KIO_4$  0.02M.

➤ Trường hợp 3 :

Bình (I) : 2mL  $KIO_4$  0.02M + 2mL Mn(II) 100  $\mu g/L$  + 2mL đệm

Bình (II) : 1mL LM  $4.10^{-4}M$ .

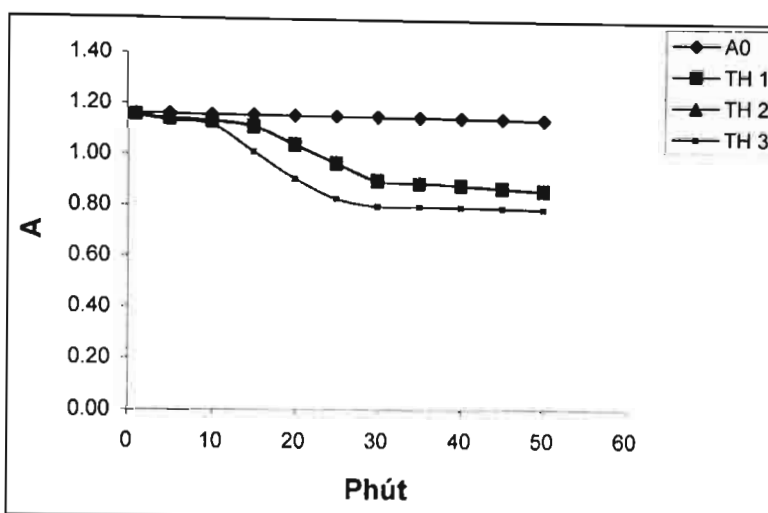
Mẫu nền chuẩn bị tương tự nhưng không có Mn(II). Dung dịch so sánh là nước cất hai lần. Tất cả các dung dịch và nước cất đều được giữ ổn định tại 30°C. Thời điểm bắt đầu phản ứng được tính từ khi đổ bình (II) vào bình (I).

Kết quả khảo sát được nêu trong bảng 5.3 :

**Bảng 5.3 : Sự thay đổi độ hấp thu của dung dịch theo thời gian**

Thời gian (phút)	$A_0$	TH1	TH2	TH3
1	1.160	1.157	1.158	1.154
5	1.161	1.144	1.142	1.134
10	1.158	1.136	1.133	1.119
15	1.159	1.115	1.112	1.014
20	1.157	1.045	1.041	0.908
25	1.155	0.972	0.970	0.831

30	1.154	0.905	0.901	0.802
35	1.152	0.891	0.895	0.801
40	1.151	0.886	0.885	0.798
45	1.149	0.876	0.873	0.796
50	1.145	0.867	0.865	0.792

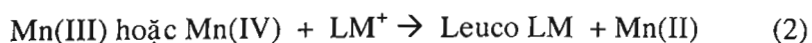
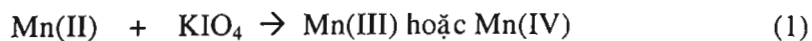


Hình 5.3 : Sự thay đổi độ hấp thụ dịch theo thứ tự phản ứng

**Nhận xét :**

Từ hình 5.3 cho thấy, trong 3 trường hợp thì độ hấp thụ A đều giảm theo thời gian nhưng trường hợp 3 thì độ hấp thụ A giảm nhanh hơn so với các trường hợp còn lại. Điều này cho thấy thứ tự thuốc thử ở TH 3 là phù hợp nhất.

Kết hợp với kết quả xác định bậc phản ứng của LM,  $\text{KIO}_4$  và dựa theo [29] chúng tôi dự đoán cơ chế của hệ phản ứng trên như sau :

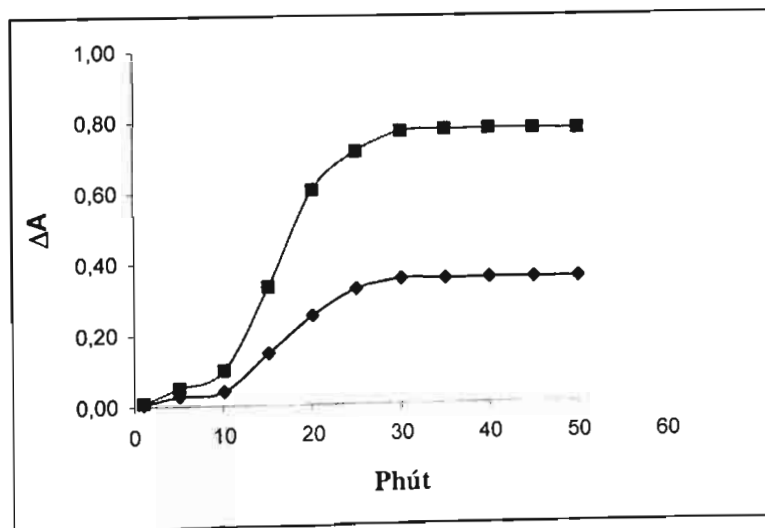






**Bảng 5.4 : Sự thay đổi độ hấp thu theo thời gian**

Thời gian (phút)	Mẫu nền $A_0$	$A_1$	$A_2$	$\Delta A_1$	$\Delta A_2$
1	1.160	1.154	1.150	0.006	0.010
5	1.161	1.134	1.111	0.027	0.050
10	1.158	1.119	1.059	0.039	0.099
15	1.159	1.014	0.826	0.145	0.333
20	1.157	0.908	0.551	0.249	0.606
25	1.155	0.831	0.441	0.324	0.714
30	1.154	0.802	0.384	0.352	0.770
35	1.152	0.801	0.377	0.351	0.775
40	1.151	0.798	0.375	0.353	0.776
45	1.149	0.796	0.373	0.353	0.776
50	1.145	0.792	0.370	0.353	0.775

**Hình 5.4 : Sự thay đổi độ giảm hấp thu theo thời gian**

**Nhận xét :**

Từ hình 5.4 cho thấy, đối với mẫu có chứa hàm lượng Mn(II) 4 $\mu$ g/L và 10 $\mu$ g/L đều có độ giảm hấp thu ( $\Delta A$ ) tăng theo thời gian nhưng từ 30 phút trở đi thì độ giảm hấp thu tăng tương đối ổn định.

Do đó chúng tôi chọn thời gian phản ứng cho qui trình này là 30 phút.

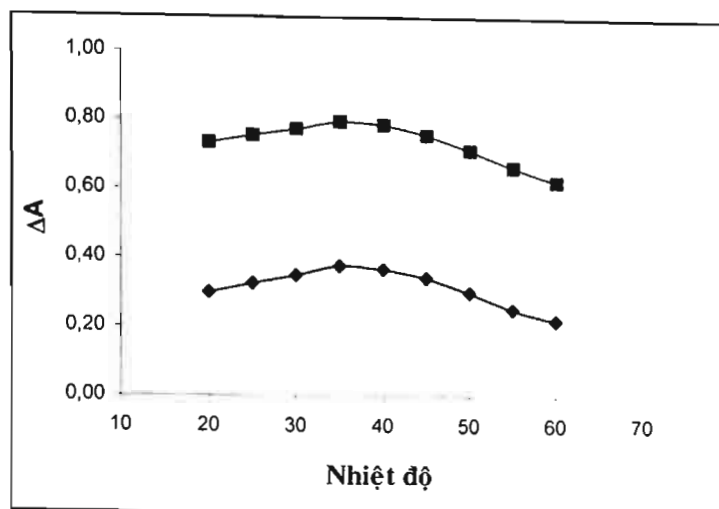
**5.5. KHẢO SÁT NHIỆT ĐỘ PHẢN ỨNG**

Đối với phản ứng động học xúc tác, yếu tố nhiệt độ ảnh hưởng rất đáng kể, có thể làm thay đổi hằng số vận tốc của một phản ứng.

Trong thí nghiệm này, chúng tôi theo dõi vận tốc phản ứng (thông qua độ giảm màu của thuốc thử) theo nhiệt độ, các điều kiện khác được giữ cố định. Khoảng nhiệt độ khảo sát từ 20 $^{\circ}$ C – 60 $^{\circ}$ C và nồng độ Mn(II) 4 $\mu$ g/L ; 10 $\mu$ g/L. Kết quả khảo sát được nêu trong bảng 5.5 và phụ lục 5 :

**Bảng 5.5 : Sự thay đổi độ hấp thu theo nhiệt độ**

Nhiệt độ ( $^{\circ}$ C)	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	$\Delta A_1$	$\Delta A_2$
20	1.167	0.868	0.433	0.299	0.734
25	1.161	0.835	0.405	0.326	0.756
30	1.153	0.803	0.378	0.350	0.775
35	1.148	0.771	0.351	0.377	0.797
40	1.130	0.762	0.342	0.368	0.788
45	1.097	0.753	0.338	0.344	0.759
50	1.038	0.736	0.322	0.302	0.716
55	0.981	0.727	0.314	0.254	0.667
60	0.934	0.712	0.308	0.222	0.626



Hình 5.5 : Sự thay đổi độ giảm hấp thu ( $\Delta A$ ) theo nhiệt độ

**Nhận xét :**

Từ hình 5.5 cho thấy, khi tăng nhiệt độ thì vận tốc phản ứng tăng dần sau đó vận tốc phản ứng giảm chậm có thể là do thuốc thử LM không bền ở nhiệt độ cao, khoảng nhiệt độ từ  $30^{\circ}\text{C}$  –  $40^{\circ}\text{C}$  có độ giảm hấp thu ( $\Delta A$ ) tương đối lớn tức là sự chênh lệch độ hấp thu giữa mẫu nền và mẫu có chứa  $\text{Mn(II)}$  lớn.

Do đó chúng tôi chọn nhiệt độ  $35^{\circ}\text{C}$  cho các thí nghiệm sau.

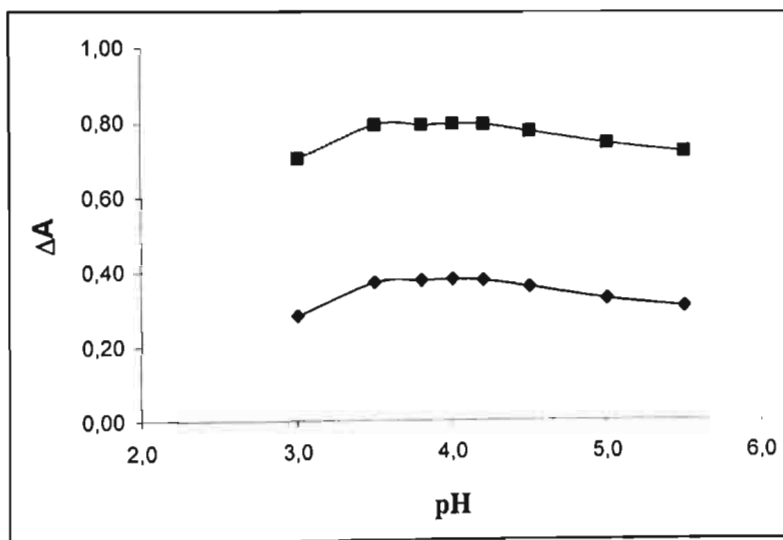
#### 5.6. KHẢO SÁT KHOẢNG pH VÀ THỂ TÍCH DUNG DỊCH ĐỆM

Yếu tố pH có ảnh hưởng lớn đến các dạng tồn tại khác nhau của ion trung tâm, phối tử... Nếu môi trường dung dịch thay đổi thì có thể dẫn đến sự sai khác về độ hấp thu. Vì vậy, khảo sát khoảng pH tối ưu cho dung dịch phản ứng là rất cần thiết.

Trong thí nghiệm này, chúng tôi khảo sát độ giảm hấp thu ( $\Delta A$ ) của thuốc thử theo pH, tại nhiệt độ  $35^{\circ}\text{C}$ , thời gian phản ứng 30 phút và nồng độ  $\text{Mn(II)}$   $4\mu\text{g/L}$  ;  $10\mu\text{g/L}$ , các thông số khác được giữ cố định. Các giá trị pH khảo sát điều chỉnh từ 3.0 – 5.5 bằng dung dịch đệm là  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ . Kết quả khảo sát được nêu trong bảng 5.6.1, biểu thị trên hình 5.6.1 và phụ lục 6.

**Bảng 5.6.1 : Sự thay đổi độ hấp thu theo pH**

pH	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	ΔA <sub>1</sub>	ΔA <sub>2</sub>
3.0	1.158	0.876	0.454	0.282	0.704
3.5	1.150	0.779	0.356	0.371	0.794
3.8	1.147	0.771	0.353	0.376	0.794
4.0	1.148	0.769	0.351	0.379	0.797
4.2	1.145	0.768	0.350	0.377	0.795
4.5	1.122	0.763	0.345	0.359	0.777
5.0	1.113	0.786	0.368	0.327	0.745
5.5	1.105	0.799	0.383	0.306	0.722

**Hình 5.6.1 : Sự thay đổi độ giảm hấp thu (ΔA) theo pH**

**Nhận xét :**

Từ bảng 5.6.1 cho thấy, khoảng pH từ 3.5 – 4.2 có độ giảm hấp thu (ΔA) tương đối cao và ổn định, điều này có thể lý giải là do ở khoảng pH này thì thuốc thử LM bị ion hóa hoàn toàn. Sự oxy hóa này xảy ra nhanh hơn.

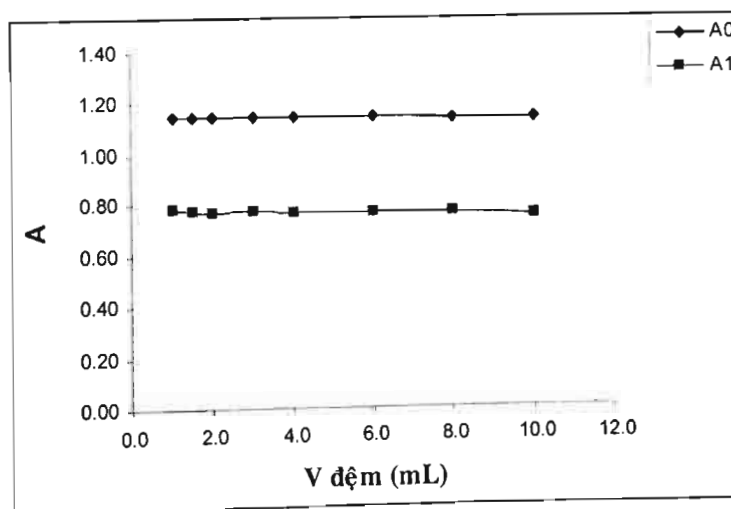
Nhìn vào hình 5.6.1 chúng tôi chọn pH = 4.0 cho các thí nghiệm sau.

Chúng tôi tiến hành khảo sát tiếp thể tích đệm pH = 4.0 cho vào bình phản ứng, tại nhiệt độ 35<sup>0</sup>C, thời gian 30 phút, các điều kiện khác được giữ cố định.

Mẫu có chứa Mn(II) 4 µg/L, mẫu nền chuẩn bị tương tự nhưng không có Mn(II). Kết quả khảo sát được nêu ở bảng 5.6.2 và biểu thị trên hình 5.6.2 :

**Bảng 5.6.2 : Sự thay đổi độ hấp thu theo thể tích đệm**

V (đệm) mL	A <sub>0</sub>	A	ΔA
1.0	1.150	0.781	0.369
1.5	1.148	0.773	0.375
2.0	1.148	0.769	0.379
3.0	1.148	0.771	0.377
4.0	1.149	0.769	0.380
6.0	1.148	0.769	0.379
8.0	1.143	0.765	0.378
10.0	1.138	0.755	0.383



**Hình 5.6.2 : Sự thay đổi độ hấp thu theo thể tích đệm**

**Nhận xét :**

Từ bảng và hình 5.6.2 cho thấy, đối với mẫu nền cũng như mẫu có chứa hàm lượng Mn(II) 4  $\mu\text{g/L}$  thì độ hấp thụ hầu như không thay đổi trong khoảng thể tích đệm từ 1.5 – 8.0 mL nhưng từ 10.0 mL thì độ hấp thụ bắt đầu thay đổi một ít. Điều này cho thấy ảnh hưởng của thể tích đệm rất ít đến vận tốc phản ứng.

Do đó chúng tôi chọn thể tích đệm pH = 4.0 cho qui trình xác định Mn(II) là 2.0 mL.

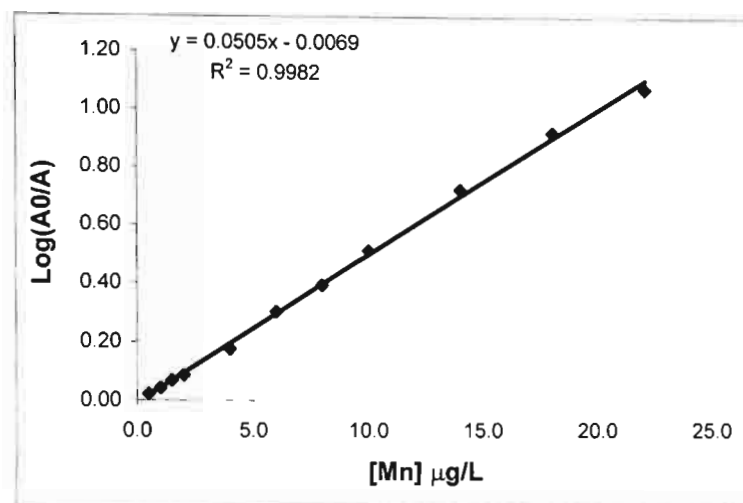
**5.7. KHOẢNG NỒNG ĐỘ TUYẾN TÍNH CỦA PHƯƠNG PHÁP**

Thực hiện theo đúng qui trình đã khảo sát ở trên, tại nhiệt độ 35<sup>0</sup>C, thời gian 30 phút, thay đổi nồng độ Mn(II) từ thấp đến cao, kết quả thu được nêu trong bảng 5.7. Các giá trị sau chỉ là giá trị trung bình của 3 lần đo,  $A_0 = 1.150$ , phụ lục 7.

**Bảng 5.7 : Sự thay đổi độ hấp thụ theo nồng độ Mn(II)**

$C_{\text{Mn(II)}} (\mu\text{g/L})$	A	$\text{Log}(A_0/A)$
0.5	1.091	0.022
1.0	1.042	0.043
1.5	0.984	0.068
2.0	0.943	0.086
4.0	0.768	0.175
6.0	0.572	0.303
8.0	0.465	0.387
10.0	0.354	0.512
14.0	0.218	0.703

18.0	0.138	0.899
22.0	0.097	1.074



**Hình 5.7 : Khoảng nồng độ tuyến tính tuân theo định luật Lambert - Beer**

Từ hình 5.7 và hệ số tương quan tính được từ phương trình hồi qui cho thấy độ giảm hấp thu thay đổi tuyến tính theo nồng độ khi hàm lượng Mn(II) từ 0.5 – 22.0 µg/L.

#### 5.8. GIỚI HẠN PHÁT HIỆN (LOD) VÀ GIỚI HẠN ĐỊNH LƯỢNG (LOQ) Mn(II) [5], [6]

Để xác định nồng độ Mn(II) tối thiểu có thể phát hiện và định lượng được bằng phương pháp này. Chúng tôi tiến hành thí nghiệm đo độ hấp thu của 31 dung dịch nền theo điều kiện tối ưu của qui trình đã khảo sát ở trên, mỗi dung dịch nền ghi giá trị A lặp lại 3 lần, từ đó tính ra độ lệch chuẩn  $\sigma$ . Giới hạn phát hiện được tính bằng  $3\sigma$  và giới hạn định lượng được tính  $10\sigma$ . Kết quả được nêu trong bảng 5.8 :

**Bảng 5.8 : Độ hấp thu của 31 dung dịch nền**

ST	A (nền)	Log( $A_{\max}/A_i$ )	ST	A (nền)	Log( $A_{\max}/A_i$ )
1	1.148	0.0030159	17	1.147	0.0033944
2	1.146	0.0037732	18	1.145	0.0041523
3	1.145	0.0041523	19	1.146	0.0037732
4	1.146	0.0037732	20	1.145	0.0041523
5	1.144	0.0045318	21	1.147	0.0033944
6	1.150	0.0022600	22	1.138	0.0068156
7	1.142	0.0052917	23	1.155	0.0003758
8	1.141	0.0056722	24	1.156	0.0000000
9	1.140	0.0060530	25	1.148	0.0030159
10	1.147	0.0033944	26	1.149	0.0026378
11	1.146	0.0037732	27	1.147	0.0033944
12	1.145	0.0041523	28	1.146	0.0037732
13	1.149	0.0026378	29	1.149	0.0026378
14	1.139	0.0064341	30	1.148	0.0030159
15	1.143	0.0049116	31	1.147	0.0033944
16	1.144	0.0045318			

Dựa vào kết quả đo được ở bảng 5.8, tìm giá trị A lớn nhất ( $A_{\max}$ ), sau đó ta tính tiếp  $y_i = \log(A_{\max}/A_i)$  và  $\bar{y}$ . Từ đó tính được  $\sigma$ , LOD và LOQ.

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n \log\left(\frac{A_{\max}}{A_i}\right)}{n-1} = 0.00377578$$



Với  $n = 31$  : số lần thí nghiệm

Độ lệch chuẩn  $\sigma$  được tính theo công thức sau :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} = 0.001468343$$

$$Y_{\text{LOD}} = \bar{y} + 3\sigma = 0.008168097$$

$$Y_{\text{LOQ}} = \bar{y} + 10\sigma = 0.018446497$$

Dựa vào phương trình hồi qui tuyến tính ở thời gian phản ứng là 30 phút :

$$\text{Log}(A_0/A_i) = 0.0505 \times C - 0.0069$$

$$\text{Suy ra : } C_{\text{LOD}} = 0.298378 \mu\text{g/L}$$

$$C_{\text{LOQ}} = 0.501911 \mu\text{g/L}$$

Vậy giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của qui trình này ứng với nồng độ Mn(II) là  $0.30 \mu\text{g/L}$  và  $0.50 \mu\text{g/L}$ .

## 5.9. KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC ION CẢN NHIỀU

Trong dung dịch chuẩn không có sự ảnh hưởng của các ion lạ, nhưng với mẫu thật sẽ gặp ảnh hưởng của các ion lạ.

Đối với phản ứng động học xúc tác thì đôi khi ion lạ cũng có thể là ion xúc tác cho phản ứng, làm giảm màu của thuốc thử hoặc tham gia phản ứng với chất xúc tác làm thay đổi tính chất của xúc tác.

Trong những trường hợp như vậy hiệu suất của quá trình sẽ bị giảm mạnh, ta cần phải dùng các biện pháp loại trừ thích hợp để hiệu suất phải đạt ít nhất là trên 90%.

Những ion rất hay gặp như :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  ... thường tồn tại chung với Mn(II) trong các mẫu thật : nước, lương thực thực phẩm, thảo dược ...

Chúng tôi tiến hành khảo sát những ion này để đánh giá khả năng gây nhiễu của chúng và có thể sẽ đề ra biện pháp loại trừ thích hợp.

Qui trình thực hiện như trên, thêm vào mỗi bình định mức lượng ion gây cản nhiễu với nồng độ tăng dần đến khi thấy có sự thay đổi độ hấp thu đáng kể so với độ hấp thu của dung dịch có chứa Mn(II) 4 µg/L chuẩn mà không có mặt các ion cản nhiễu này.

Các thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ 35<sup>0</sup>C và thời gian 30 phút.

A<sub>0</sub>: không có ion gây nhiễu, không có Mn(II) (mẫu nền)

A<sub>01</sub>: có ion gây nhiễu Al<sup>3+</sup>, không có Mn(II)

A<sub>02</sub>: có ion gây nhiễu Fe<sup>3+</sup>, không có Mn(II)

A<sub>i</sub>: có ion gây nhiễu và Mn(II) 4 µg/L

A: không có ion gây nhiễu và có Mn(II) 4 µg/L

Kết quả được nêu trong bảng 5.9.1 và 5.9.2:

**Bảng 5.9.1: Khảo sát độ hấp thu của các mẫu nền**

A <sub>0</sub>	A <sub>01</sub>	A <sub>02</sub>	A
1.148	1.150	1.149	0.768

**Nhận xét:**

Từ bảng 5.9.1 cho thấy các ion Al<sup>3+</sup> và Fe<sup>3+</sup> không gây ảnh hưởng đối với mẫu nền.

**Bảng 5.9.2: Khảo sát nồng độ gây ảnh hưởng của ion Al<sup>3+</sup> và Fe<sup>3+</sup>**

Ion	Nồng độ ion gây cản nhiễu (µg/L)	Tỉ lệ	A <sub>i</sub>	Δ A (Δ A = A <sub>i</sub> - A)
Al <sup>3+</sup>	0	0	0.768	0.000
	5	1.25	0.770	0.002
	10	2.50	0.780	0.012
	20	5.00	0.785	0.017

	30	7.50	0.847	0.079
	40	10.00	0.866	0.098
Fe <sup>3+</sup>	0	0	0.768	0.000
	2	0.50	0.771	0.003
	5	1.25	0.778	0.010
	10	2.50	0.800	0.032
	20	5.00	0.831	0.063
	30	7.50	0.856	0.088
	40	10.00	0.862	0.094

**Ghi chú :** Tỷ lệ của ion cản nhiều đối với Mn(II)

**Nhận xét :**

Từ bảng 5.9.2 cho thấy các ion Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> đều làm tăng độ hấp thu A của dung dịch tức là đều làm giảm tốc độ phản ứng.

Đối với Al<sup>3+</sup> thì nồng độ bắt đầu gây ảnh hưởng là 10 µg/L (tỷ lệ 10 : 4), còn đối với Fe<sup>3+</sup> là 5 µg/L (tỷ lệ 5 : 4).

Khảo sát tương tự như trên chúng tôi được kết quả nêu trong bảng 5.9.3 :

**Bảng 5.9.3 : Khảo sát tỷ lệ ion gây cản nhiều**

Ion	Tỷ lệ ( ion cản nhiều : Mn <sup>2+</sup> )	Ion	Tỷ lệ ( ion cản nhiều : Mn <sup>2+</sup> )
Fe <sup>3+</sup>	1.25 : 1	Ca <sup>2+</sup>	1000 : 1
Al <sup>3+</sup>	2.5 : 1	Mg <sup>2+</sup>	1000 : 1
Cu <sup>2+</sup>	10 : 1	Na <sup>+</sup>	10000 : 1
Cr <sup>3+</sup>	15 : 1	Cl <sup>-</sup>	10000 : 1
Zn <sup>2+</sup>	1000 : 1	K <sup>+</sup>	10000 : 1

**Nhận xét :**

Từ bảng 5.9.3 cho thấy các ion  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  gây cản nhiễu khi xác định  $\text{Mn(II)}$  theo qui trình trên, còn các ion  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ , gây cản nhiễu không đáng kể.

Các ion khảo sát trên đều làm tăng độ hấp thụ A của dung dịch tức là đều làm giảm tốc độ phản ứng.

**5.10. KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA EDTA ĐẾN HỆ PHẢN ỨNG LM +  $\text{KIO}_4$** 

EDTA là chất tạo phức mạnh với hầu hết các ion kim loại trong đó có  $\text{Mn(II)}$ . Khi được thêm vào hệ phản ứng LM +  $\text{KIO}_4$  thì phối tử này có tác dụng kìm hãm mạnh, thậm chí làm dừng hẳn quá trình phản ứng oxy hóa làm mất màu thuốc thử LM bởi  $\text{KIO}_4$ .

Tiến hành các thí nghiệm với nồng độ EDTA thay đổi từ  $1.10^{-6}$  M đến  $1.10^{-4}$  M. Mẫu có chứa  $\text{Mn(II)}$  4  $\mu\text{g/L}$ , mẫu nền chuẩn bị tương tự nhưng không có  $\text{Mn(II)}$  ( $A_0 = 1.148$ ). Kết quả khảo sát được nêu ở bảng 5.10 :

**Bảng 5.10 : Sự thay đổi độ hấp thụ theo nồng độ EDTA**

EDTA (mol/L)	$A_{tb}$
0	0.770
$1.10^{-6}$	1.089
$5.10^{-6}$	1.148
$1.10^{-5}$	1.147
$1.10^{-4}$	1.150

**Nhận xét :**

Khi nồng độ EDTA đạt đến  $5.10^{-6}$  M thì độ hấp thụ của dung dịch có chứa  $\text{Mn(II)}$  gần như không thay đổi so với mẫu nền. Hiện tượng này chắc chắn là do sự tạo phức  $\text{MnY}^{2-}$  ( $\beta_{\text{MnY}} = 10^{14.04}$ ) bền vững khử hết hoạt tính xúc tác của  $\text{Mn(II)}$ ,

vì khi đó lượng ion  $Mn(II)$  tự do chỉ còn quá nhỏ không đủ gây tác dụng đối với phản ứng đang nghiên cứu nữa.

Vậy EDTA là tác nhân kìm hãm mạnh khả năng xúc tác của  $Mn(II)$ . Do đó khi cần tránh phản ứng động học xảy ra thì ta có thể dùng EDTA để che.

### 5.11. KẾT LUẬN

Đã tìm được những điều kiện tối ưu cho qui trình xác định  $Mn(II)$  bằng hệ LM –  $KIO_4$  trong môi trường đệm acetat :

- Đo tại bước sóng  $\lambda_{max} = 618 \text{ nm}$ .
- $C_{LM} = 8.10^{-6} \text{ M}$  ,  $C_{KIO_4} = 8.10^{-4} \text{ M}$
- Thứ tự phản ứng :  $KIO_4 + \text{đệm} + Mn(II) + LM$
- Thời gian phản ứng : 30 phút.
- Nhiệt độ  $35^\circ\text{C}$
- Đệm pH = 4.0 và thể tích đệm là 2.0 mL.
- Khoảng nồng độ  $Mn(II)$  tuyến tính từ 0.5 – 22.0  $\mu\text{g/L}$ .
- Giới hạn phát hiện LOD và giới hạn định lượng LOQ là : 0.30  $\mu\text{g/L}$  và 0.50  $\mu\text{g/L}$ .
- Phương trình động học của phản ứng là bậc nhất theo  $Mn(II)$ .
- Các ion  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  gây cản nhiễu khi xác định  $Mn(II)$  theo qui trình trên, còn các ion  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$  gây cản nhiễu không đáng kể.
- Trên cơ sở những kết quả đã khảo sát có thể thấy rằng Mangan là tác nhân xúc tác nhạy và tương đối chọn lọc đối với phản ứng oxy hóa thuốc thử LM bởi  $KIO_4$  trong môi trường axit yếu. Từ đây có thể xây dựng phát triển phương pháp phân tích động học trắc quang dựa trên phản ứng vừa được nghiên cứu để xác định hàm lượng nhỏ mangan trong những đối tượng thích hợp.

## **CHƯƠNG 6 : KHẢO SÁT QUI TRÌNH XÁC ĐỊNH Mn(II) BẰNG HỆ PHẢN ỨNG LM - KIO<sub>4</sub> CÓ THÊM CHẤT HOẠT HÓA NITRILO TRIACETIC ACID (NTA)**

Một trong những yếu tố làm tăng độ nhạy của phương pháp động học xúc tác là việc sử dụng các chất kích thích hay còn gọi là chất hoạt hóa (Activator). Bản thân chất này không có tính xúc tác nhưng khi hiện diện cùng với chất xúc tác thì làm tăng vận tốc phản ứng.

Độ nhạy của Mn(II) trong hệ phản ứng LM – KIO<sub>4</sub> (LOD = 0.30 µg/L) đã có thể xác định hàm lượng siêu vi lượng cỡ µg/L nhưng để cải thiện độ nhạy cho hệ trên thì chúng tôi sử dụng thêm chất hoạt hóa.

Các chất hoạt hóa phù hợp cho Mn(II) là : 1-10 phenanthroline, [15], [25], [31], ethylenediamine, nitrilotriacetic acid (NTA) [19], 2,2 – bipyridine[30] ...

Lý thuyết và thực hành trong lĩnh vực phân tích xúc tác đã chỉ ra rằng việc sử dụng các chất hoạt hóa là một trong những tác động nhiều nhất lên sự cải tiến tính đặc trưng của các phản ứng xúc tác. Thành công trong việc dùng NTA làm chất hoạt hóa trong việc xác định mangan [30] đã khuyến khích chúng tôi thử dùng chất hoạt hóa này với phản ứng xúc tác mới cho mangan theo hướng cải tiến.

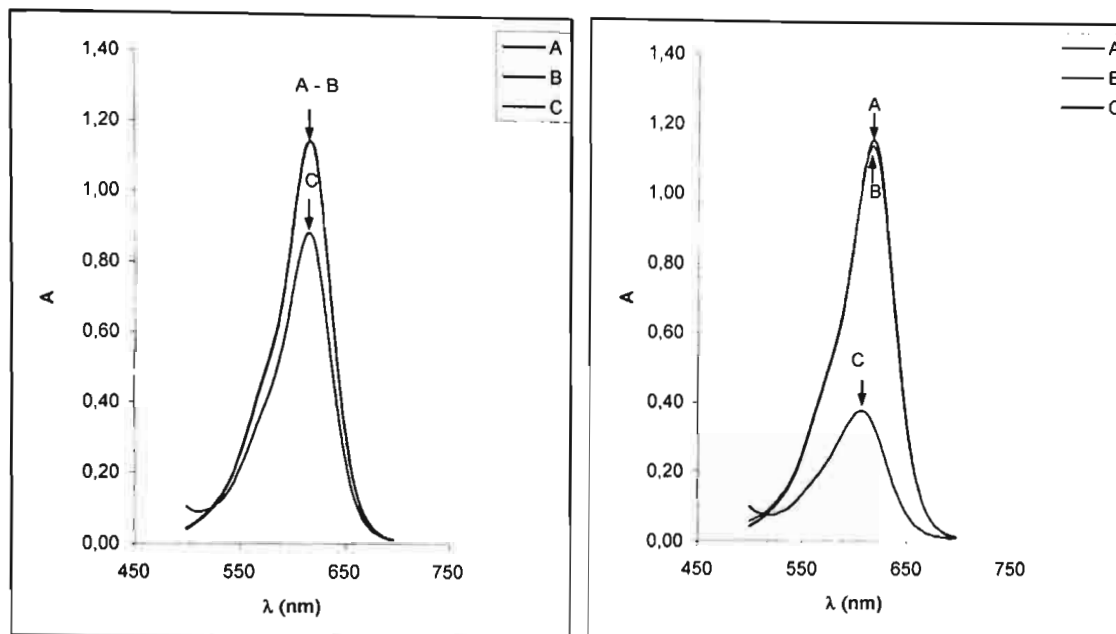
### **6.1. KHẢO SÁT PHỔ HẤP THU CỦA LM KHI CÓ CHẤT HOẠT HÓA NTA**

Để tìm bước sóng đo thích hợp, chúng tôi ghi phổ trên máy quang phổ UV – VIS GENESYS 20 ( Thermo spectronic) của 3 dung dịch sau ở môi trường đệm pH = 4.0 :

- Dung dịch A : KIO<sub>4</sub> + LM
- Dung dịch B : KIO<sub>4</sub> + NTA + LM

- Dung dịch C :  $\text{KIO}_4 + \text{NTA} + \text{Mn(II)} 4 \mu\text{g/L} + \text{LM}$

Đem 3 dung dịch trên quét sóng từ  $\lambda = 500 \text{ nm}$  đến  $\lambda = 700 \text{ nm}$ , tại nhiệt độ  $30^\circ\text{C}$ , thời gian phản ứng 30 phút, thu được phổ như hình 6.1 :



Hình 5.1 : Không có chất hoạt hóa NTA

Hình 6.1 : Có chất hoạt hóa NTA

Từ hình 5.1 và 6.1 cho thấy ở cùng thời gian phản ứng là 30 phút thì hệ phản ứng có thêm NTA thì độ hấp thụ giảm hơn nhiều so với khi không có chất hoạt hóa NTA. Điều này cho thấy ảnh hưởng của NTA đến hệ phản ứng  $\text{LM} + \text{KIO}_4 + \text{Mn(II)}$  là làm tăng vận tốc phản ứng.

Ảnh hưởng nền của phản ứng khi có chất hoạt hóa NTA (độ hấp thụ của dung dịch B khi có chất hoạt hóa NTA thì có giảm một ít so với khi không có NTA) có lẽ do hàm lượng vết của  $\text{Mn(II)}$  có trong những dung dịch thuốc thử đã sử dụng. Vì NTA không chỉ hoạt hóa cho sự xúc tác của  $\text{Mn(II)}$  có trong mẫu mà NTA có thể hoạt hóa cho bất kỳ lượng  $\text{Mn(II)}$  nào sinh ra như một tạp chất có trong thuốc thử. Khi không có chất hoạt hóa NTA, sự xúc tác của  $\text{Mn(II)}$  trở nên yếu hơn và không phát hiện được đường nền.

Nếu dung dịch quá loãng thì đường nền của phản ứng hoạt hóa là một hằng số xác định không ảnh hưởng đến độ chính xác của phương pháp phân tích.

## 6.2. KHẢO SÁT THỜI GIAN PHẢN ỨNG GIỮA LM VÀ $KIO_4$ CÓ CHẤT HOẠT HÓA VÀ KHÔNG CÓ CHẤT HOẠT HÓA NTA

Trong thí nghiệm này, chúng tôi khảo sát độ hấp thụ của thuốc thử thay đổi theo thời gian, tại nhiệt độ  $35^{\circ}C$ , đệm pH = 4.0, nồng độ của LM,  $KIO_4$  giữ cố định và các thông số khác lần lượt được thay đổi như sau :

TN 1 : Mẫu không có Mn(II) và không có NTA ( $A_{01}$ )

TN 2 : Mẫu không có Mn(II) và có NTA  $2.10^{-6}$  M ( $A_{02}$ )

TN 3 : Mẫu có Mn(II) 4  $\mu g/L$ , không có NTA. ( $A_1$ )

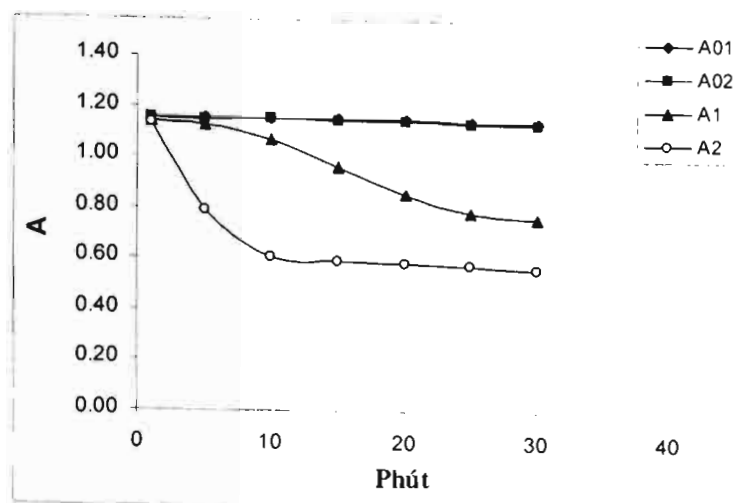
TN 4 : Mẫu có Mn(II) 4  $\mu g/L$  và có NTA  $2.10^{-6}$  M ( $A_2$ )

Kết quả khảo sát được nêu trong bảng 6.2 và phụ lục 8 :

**Bảng 6.2 : Sự thay đổi độ hấp thụ theo thời gian khi có chất hoạt hóa NTA và không có NTA**

Phút	$A_{01}$	$A_{02}$	$A_1$	$A_2$
1	1.157	1.152	1.142	1.134
5	1.158	1.151	1.127	0.790
10	1.156	1.153	1.071	0.609
15	1.155	1.148	0.964	0.596
20	1.153	1.146	0.862	0.588
25	1.151	1.143	0.790	0.579
30	1.149	1.139	0.770	0.569





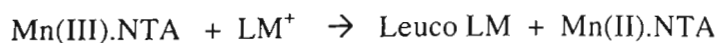
**Hình 6.2 : Sự thay đổi độ hấp thu theo thời gian khi có chất hoạt hóa NTA và không có NTA**

**Nhận xét :**

Từ bảng và hình 6.2 cho thấy đối với mẫu nền khi có NTA thì độ hấp thu có thay đổi chút ít theo thời gian so với mẫu nền không có NTA có lẽ do ảnh hưởng nền. Nhưng khi mẫu có Mn(II) và có NTA thì độ hấp thu giảm mạnh theo thời gian hơn hẳn so với khi mẫu không có NTA. Có nghĩa là độ giảm hấp thu ( $\Delta A$ ) sẽ rất lớn khi có sự hiện diện của NTA.

Điều này có thể giải thích là do sự tạo thành phức giữa các ion mangan và NTA làm tăng hoạt tính xúc tác của ion mangan. Mangan có số phối trí là 6, các phức của Mn(II) và Mn(III) với NTA là phức có tỉ lệ 1:1 [4], những phức này chưa bão hòa số phối trí. Đó là những phức có hoạt tính xúc tác.

Từ đây chúng tôi có thể dự đoán cơ chế của hệ phản ứng LM – KIO<sub>4</sub> – NTA – Mn như sau :



Thế oxy hóa khử của ion mangan  $E_{\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}}^0 = 1,5\text{V}$ , khi tạo phức với NTA thế oxy khử của ion mangan là  $E_{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{NTA})/\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NTA})}^0 = 0,74\text{V}$ . ( $\text{Log}\beta_{\text{Mn}(\text{NTA})}^{\text{III}} = 20,35$  [19];  $\text{Log}\beta_{\text{Mn}(\text{NTA})}^{\text{II}} = 7,4$  [4]). Như vậy, sự tạo phức giữa ion mangan và NTA làm giảm thế oxy hóa khử, do đó giảm năng lượng tự do của sự hoạt hóa dẫn đến vận tốc phản ứng chỉ thị xảy ra nhanh hơn. Hay nói cách khác, sự tạo phức giữa ion mangan và NTA là làm tăng hoạt tính xúc tác của ion mangan.

Điều này chứng tỏ NTA là chất hoạt hóa làm tăng vận tốc phản ứng oxy hóa LM bởi  $\text{KIO}_4$  có  $\text{Mn}(\text{II})$  làm xúc tác.

Từ bảng 6.2 cho thấy với mẫu nền cũng như mẫu có chứa  $\text{Mn}(\text{II})$  thì từ 10 phút trở đi thì độ hấp thu giảm tương đối ổn định.

Do đó chúng tôi chọn thời gian phản ứng là 10 phút và tiến hành khảo sát nồng độ NTA tối ưu cho qui trình xác định  $\text{Mn}(\text{II})$ .

### 6.3. KHẢO SÁT NỒNG ĐỘ NTA TỐI ƯU

Trong thí nghiệm này, chúng tôi khảo sát độ hấp thu của thuốc thử theo nồng độ NTA, các điều kiện khác được giữ cố định, với thời gian phản ứng là 10 phút và nhiệt độ được giữ ổn định ở  $35^\circ\text{C}$ . Dung dịch so sánh là nước cất và mẫu nền làm tương tự nhưng không có  $\text{Mn}(\text{II})$ .

Tiến hành các thí nghiệm với nồng độ NTA thay đổi từ  $1 \cdot 10^{-6}$  M đến  $2 \cdot 10^{-4}$  M. Kết quả khảo sát được nêu ở bảng 6.3 :

Các giá trị sau là giá trị của  $\Delta A$  và  $A$  xem phụ lục 11.  $A_0 = 1.155$

**Bảng 6.3 : Sự thay đổi độ giảm hấp thu theo nồng độ NTA**

[NTA] mol/L	$\Delta A$ ( $\Delta A = A_0 - A$ )
$1 \cdot 10^{-6}$	0.541
$2 \cdot 10^{-6}$	0.545

$4.10^{-6}$	0.549
$2.10^{-5}$	0.555
$4.10^{-5}$	0.550
$2.10^{-4}$	0.535

**Nhận xét :**

Từ bảng 6.3 cho thấy độ giảm hấp thu tương đối ổn định khi nồng độ NTA trong khoảng  $2.10^{-6}$  –  $4.10^{-5}$  M. Khi nồng độ NTA từ  $2.10^{-4}$  M trở lên thì độ giảm hấp thu giảm dần. Tức là mẫu nền sẽ giảm nhanh khi nồng độ NTA tăng (ảnh hưởng nền).

Để giảm ảnh hưởng nền chúng tôi chọn nồng độ NTA cho qui trình xác định Mn(II) là  $4.10^{-6}$  M.

**6.4. KHẢO SÁT NHIỆT ĐỘ PHẢN ỨNG**

Chúng tôi khảo sát độ hấp thu của thuốc thử theo nhiệt độ, thời gian phản ứng là 10 phút, nồng độ NTA  $4.10^{-6}$  M và nồng độ Mn(II) 4  $\mu\text{g/L}$ ; 10  $\mu\text{g/L}$ , các điều kiện khác được giữ cố định. Tiến hành các thí nghiệm với nhiệt độ thay đổi từ 25°C đến 55°C. Kết quả khảo sát được nêu ở bảng 6.4 và phụ lục 9 :

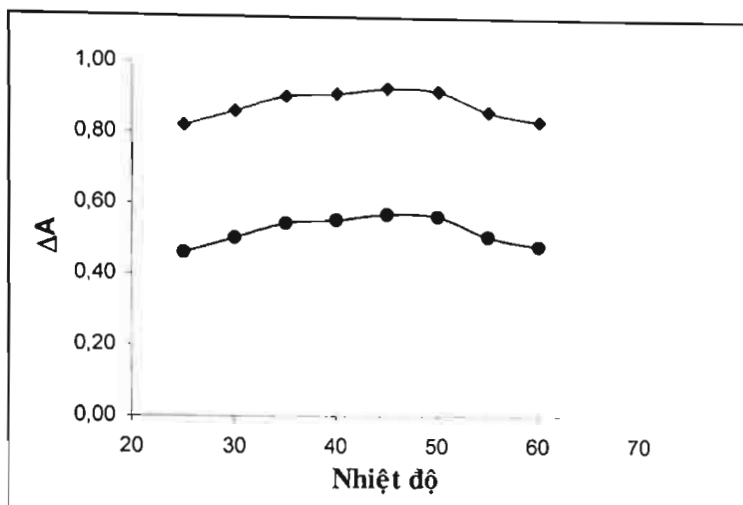
**Bảng 6.4 : Sự thay đổi độ hấp thu theo nhiệt độ**

Nhiệt độ (°C)	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\Delta A_1$	$\Delta A_2$
25	1.168	0.707	0.347	0.461	0.821
30	1.162	0.659	0.299	0.503	0.863
35	1.156	0.611	0.249	0.545	0.905
40	1.151	0.596	0.238	0.555	0.913
45	1.144	0.572	0.215	0.572	0.929
50	1.132	0.566	0.210	0.566	0.922
55	1.037	0.527	0.172	0.510	0.865

Với :  $A_0$  : mẫu nền

$A_1$  : mẫu có chứa 4  $\mu\text{g/L}$

$A_2$  : mẫu có chứa 10  $\mu\text{g/L}$



**Hình 6.4 : Sự thay đổi độ giảm hấp thu theo nhiệt độ**

**Nhận xét :**

Dựa vào hình 6.4 cho thấy độ giảm hấp thu ( $\Delta A$ ) tăng chậm khi nhiệt độ tăng từ 35°C – 50°C và sau đó giảm xuống khi nhiệt độ tăng. Từ điều này cho thấy hệ phản ứng này xảy ra chậm khi nhiệt độ tăng cao có thể là do màu của thuốc thử LM bị phân hủy khi nhiệt độ tăng. Do đó chúng tôi chọn nhiệt độ cho qui trình này là 45°C.

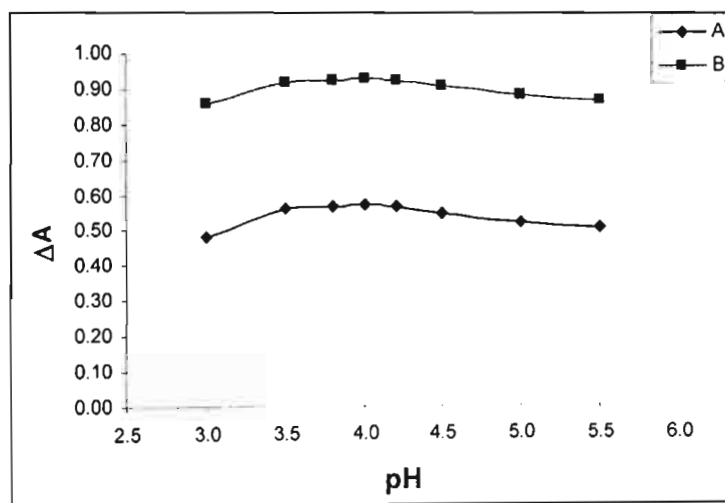
## 6.5. KHẢO SÁT KHOẢNG pH VÀ THỂ TÍCH DUNG DỊCH ĐỆM

Trong thí nghiệm này, chúng tôi khảo sát độ giảm hấp thu ( $\Delta A$ ) của thuốc thử theo pH, tại nhiệt độ 45°C, thời gian 10 phút và nồng độ Mn(II) 4  $\mu\text{g/L}$ ; 10  $\mu\text{g/L}$ , các điều kiện khác được cố định.

Các giá trị pH khảo sát điều chỉnh từ 3.0 – 5.5 bằng dung dịch đệm acetat. Kết quả khảo sát được nêu ở bảng 6.5.1 và biểu thị trên hình 6.5.1 : (phụ lục 10)

**Bảng 6.5.1 : Sự thay đổi độ hấp thu theo pH**

pH	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\Delta A_1$	$\Delta A_2$
3.0	1.162	0.682	0.304	0.480	0.858
3.5	1.150	0.587	0.231	0.563	0.919
3.8	1.146	0.579	0.220	0.567	0.926
4.0	1.142	0.571	0.213	0.571	0.929
4.2	1.138	0.570	0.211	0.568	0.927
4.5	1.115	0.566	0.205	0.549	0.910
5.0	1.100	0.579	0.218	0.521	0.882
5.5	1.094	0.585	0.227	0.509	0.867

**Hình 6.5.1 : Sự thay đổi độ giảm hấp thu theo pH**(A :  $\Delta A_1$  ; B :  $\Delta A_2$ )**Nhận xét :**

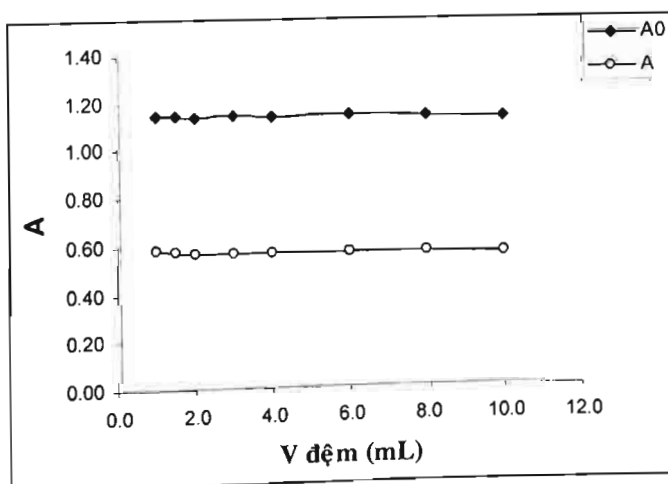
Từ bảng và hình 6.5.1. cho thấy, đối với mẫu nền thì độ hấp thu thay đổi nhiều khi pH tăng. Điều này cho ta thấy rằng thuốc thử LM không bền ở môi trường kiềm và sẽ mất màu nhanh khi ta tăng pH.

Trong khoảng pH từ 3.5 – 4.5 thì độ hấp thu tương đối ổn định. Trên cơ sở đó chúng tôi chọn giá trị pH = 4.0 để nghiên cứu tiếp theo.

Chúng tôi khảo sát tiếp thể tích đệm pH = 4.0 cho vào bình phản ứng, nồng độ Mn(II) 4  $\mu\text{g/L}$  và các điều kiện khác được giữ cố định. Kết quả khảo sát được nêu ở bảng 6.5.2 và biểu thị trên hình 6.5.2 : (phụ lục 12)

**Bảng 6.5.2 : Sự thay đổi độ hấp thu theo thể tích đệm**

V (đệm) mL	A <sub>0</sub>	A
1.0	1.148	0.584
1.5	1.143	0.576
2.0	1.141	0.571
3.0	1.142	0.571
4.0	1.141	0.571
6.0	1.143	0.570
8.0	1.140	0.568
10.0	1.133	0.560



**Hình 6.5.2 : Sự thay đổi độ hấp thu theo thể tích đệm**

**Nhận xét :**

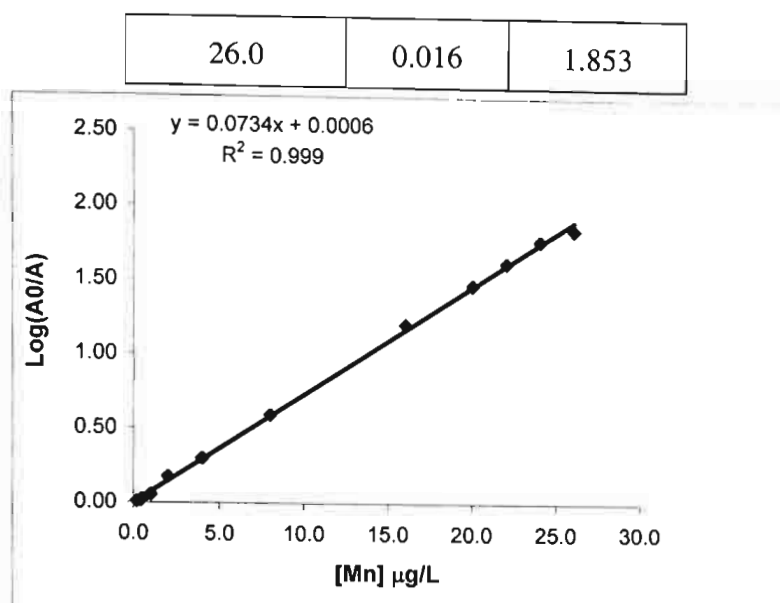
Từ bảng 6.5.2 cho thấy, đối với mẫu nền cũng như mẫu có chứa hàm lượng Mn(II) 4 µg/L thì độ hấp thu tương đối ổn định trong khoảng thể tích đệm từ 1.5 – 8.0 mL. Điều này cho thấy ảnh hưởng của thể tích đệm rất ít đến vận tốc phản ứng. Do đó chúng tôi chọn thể tích đệm pH = 4.0 cho qui trình xác định Mn(II) là 2.0 mL .

**6.6. KHOẢNG NỒNG ĐỘ TUYẾN TÍNH CỦA PHƯƠNG PHÁP**

Thực hiện theo đúng qui trình đã khảo sát ở trên, thay đổi nồng độ Mn(II) từ thấp đến cao và thời gian phản ứng là 10 phút. Kết quả khảo sát được nêu ở bảng 6.6. Các giá trị sau chỉ là giá trị trung bình của 3 lần đo,  $A_0 = 1.141$ , phụ lục 13.

**Bảng 6.6 : Sự thay đổi độ hấp thu theo nồng độ Mn(II)**

$C_{Mn(II)}$ (µg/L)	$A_1$	$\text{Log}(A_0/A)$
0.2	1.118	0.009
0.4	1.095	0.018
0.5	1.086	0.021
1.0	1.010	0.053
2.0	0.764	0.174
4.0	0.571	0.301
8.0	0.290	0.595
16.0	0.070	1.212
20.0	0.038	1.478
22.0	0.027	1.626
24.0	0.019	1.779



**Hình 6.6 : Khoảng nồng độ tuyến tính tuân theo định luật Lambert – Beer**

**Nhận xét :**

Từ hình 6.6 cho thấy khoảng nồng độ Mn(II) tuyến tính tuân theo định luật Lambert – Beer từ 0.2 – 26.0 µg/L với hệ số tương quan  $R^2 = 0.999$ .

Vậy, so với hệ phản ứng không có chất hoạt hóa NTA thì khoảng nồng độ tuyến tính của Mn(II) rộng hơn, hệ số góc lớn hơn (độ nhạy cao hơn) và hệ số tương quan lớn hơn và thời gian phản ứng chỉ 10 phút.

#### 6.7. GIỚI HẠN PHÁT HIỆN (LOD) VÀ GIỚI HẠN ĐỊNH LƯỢNG (LOQ) Mn(II)

Để xác định nồng độ Mn(II) tối thiểu có thể phát hiện và định lượng được bằng phương pháp này. Chúng tôi tiến hành thí nghiệm đo độ hấp thụ của 31 dung dịch nền theo điều kiện tối ưu của qui trình đã khảo sát ở trên, mỗi dung dịch nền ghi giá trị A lặp lại 3 lần, từ đó tính ra độ lệch chuẩn  $\sigma$ . Giới hạn phát hiện được tính bằng  $3\sigma$  và giới hạn định lượng được tính  $10\sigma$ . Kết quả được nêu trong bảng 6.7 :



**Bảng 6.7 : Độ hấp thu của 31 dung dịch nền**

ST	A (nền)	Log( $A_{\max}/A_i$ )	ST	A (nền)	Log( $A_{\max}/A_i$ )
1	1.140	0.003415	17	1.139	0.003796
2	1.142	0.002654	18	1.141	0.003034
3	1.138	0.004178	19	1.142	0.002654
4	1.143	0.002274	20	1.142	0.002654
5	1.139	0.003796	21	1.140	0.003415
6	1.141	0.003034	22	1.149	0
7	1.141	0.003034	23	1.143	0.002274
8	1.143	0.002274	24	1.142	0.002654
9	1.142	0.002654	25	1.141	0.003034
10	1.144	0.001894	26	1.142	0.002654
11	1.137	0.00456	27	1.139	0.003796
12	1.143	0.002274	28	1.141	0.003034
13	1.138	0.004178	29	1.142	0.002654
14	1.141	0.003034	30	1.140	0.003415
15	1.142	0.002654	31	1.139	0.003793
16	1.140	0.003415			

Dựa vào kết quả đo được ở bảng 6.7, tìm giá trị A lớn nhất ( $A_{\max}$ ), sau đó ta tính tiếp  $y_i = \log(A_{\max}/A_i)$  và  $\bar{y}$ . Từ đó tính được  $\sigma$ , LOD và LOQ.

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n \log\left(\frac{A_{\max}}{A_i}\right)}{n-1} = 0.00317889$$

Với  $n = 31$  : số lần thí nghiệm

Độ lệch chuẩn  $\sigma$  được tính theo công thức sau :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} = 0.000751778$$

$$Y_{\text{LOD}} = \bar{y} + 3\sigma = 0.005434229$$

$$Y_{\text{LOQ}} = \bar{y} + 10\sigma = 0.010696676$$

Dựa vào phương trình hồi qui tuyến tính ở thời gian phản ứng là 10 phút :

$$\text{Log}(A_0/A_i) = 0.0734 \times C + 0.0006$$

$$\text{Suy ra : } C_{\text{LOD}} = 0.066 \mu\text{g/L}$$

$$C_{\text{LOQ}} = 0.138 \mu\text{g/L}$$

Vậy giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của qui trình này ứng với nồng độ  $\text{Mn(II)}$  là  $0.066 \mu\text{g/L}$  và  $0.138 \mu\text{g/L}$ .

## 6.8. KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG VÀ LOẠI TRỪ CÁC ION CẢN NHIỀU

Đối với phản ứng động học xúc tác thì đôi khi ion lạ cũng có thể là ion xúc tác cho phản ứng, làm giảm màu của thuốc thử hoặc tham gia phản ứng với chất xúc tác làm thay đổi tính chất của xúc tác.

Những ion thường tồn tại chung với  $\text{Mn(II)}$  trong các mẫu nấm linh chi, Atiso, nước sinh hoạt và nước ngầm như :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ...[29]. Ta phải tiến hành khảo sát những ion này để đánh giá khả năng gây nhiễu của chúng và có thể sẽ đề ra biện pháp loại trừ thích hợp.

### a) Khảo sát tỉ lệ nồng độ gây cản nhiễu

Qui trình thực hiện như trên, thêm vào mỗi bình định mức lượng ion gây cản nhiễu với nồng độ tăng dần đến khi thấy có sự thay đổi độ hấp thụ đáng kể so với độ hấp thụ của dung dịch có chứa Mn(II) 4µg/L chuẩn mà không có mặt các ion cản nhiễu này.

Các thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ 45<sup>0</sup>C và thời gian 10 phút.

Kết quả được nêu trong bảng 6.8.1 :

**Bảng 6.8.1 : Khảo sát tỉ lệ ion gây cản nhiễu**

Ion	Tỉ lệ ( ion cản nhiễu : Mn <sup>2+</sup> )	Ion	Tỉ lệ ( ion cản nhiễu : Mn <sup>2+</sup> )
Fe <sup>3+</sup>	2.5 : 1	Ca <sup>2+</sup>	2000 : 1
Al <sup>3+</sup>	3.0 : 1	Mg <sup>2+</sup>	1500 : 1
Cu <sup>2+</sup>	25 : 1	Na <sup>+</sup>	10000 : 1
Cr <sup>3+</sup>	30 : 1	Cl <sup>-</sup>	10000 : 1
Zn <sup>2+</sup>	1500 : 1	K <sup>+</sup>	10000 : 1

**Nhận xét :**

Từ bảng 6.8.1 so với bảng 5.9.3. thì tỉ lệ gây cản nhiễu của các ion Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> cao hơn nhiều. Điều này cho thấy qui trình xác định Mn(II) khi có thêm chất hoạt hóa thì khả năng gây ảnh hưởng của các ion trên đã giảm đáng kể, có thể là do các ion này một phần đã tạo phức với NTA. Các ion Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup> gây ảnh hưởng không đáng kể.

**b) Biện pháp loại trừ nhiễu**

Trong mẫu nấm linh chi, atiso, nha đam và nước sinh hoạt thì 2 ion Al<sup>3+</sup> và Fe<sup>3+</sup> hiện diện ở nồng độ tương đối lớn còn đối với Cu<sup>2+</sup> và Cr<sup>3+</sup> thì nồng độ thấp hơn nhiều so với Mn(II) (phụ lục 17), do đó không gây ảnh hưởng khi xác định

Mn(II) có trong mẫu nên chúng tôi chỉ khảo sát biện pháp loại trừ 2 ion  $\text{Al}^{3+}$  và  $\text{Fe}^{3+}$ .

Dùng  $\text{F}^-$  để tạo phức ở dạng  $\text{AlF}_6^{3-}$  và  $\text{FeF}_6^{3-}$ , phức này rất bền và không có màu.

Trước hết ta phải khảo sát lại xem mức độ ảnh hưởng của  $\text{F}^-$  lên phản ứng độ học này bằng cách thay đổi lượng  $\text{F}^-$  cho vào mẫu có chứa Mn(II) 4  $\mu\text{g/L}$  và thu được kết quả nêu trong bảng 6.8.2 và phụ lục 14 :

**Bảng 6.8.2 : Khảo sát nồng độ gây ảnh hưởng của ion  $\text{F}^-$**

Nồng độ $\text{F}^-$ (mg/L)	A
0	0.571
2	0.571
4	0.573
6	0.570
8	0.572
10	0.574
20	0.573
30	0.567
40	0.560

**Nhận xét :**

Bảng 6.8.2 cho thấy  $\text{F}^-$  gây ảnh hưởng trong hệ phản ứng này từ 30 mg/L trở đi, do đó ta có thể cho thêm dư  $\text{F}^-$  để đảm bảo che hết lượng ion cản nhiễu có trong mẫu nhưng không được quá 30 mg/L.

Chúng tôi tiến hành khảo sát lượng  $\text{F}^-$  cần dùng để che  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Al}^{3+}$  khi hàm lượng Mn(II) là 4  $\mu\text{g/L}$ . Các điều kiện thực nghiệm giống như trên.

TN 1 : Mẫu nền ( $A_0$ )

TN 2 : Mẫu có Mn(II) 4  $\mu\text{g/L}$  ( $A$ )

TN 3 : Mẫu có  $\text{Al}^{3+}$  12  $\mu\text{g/L}$  và có Mn(II) 4  $\mu\text{g/L}$  ( $A_1$ )

TN 4 : Mẫu có  $\text{Fe}^{3+}$  10  $\mu\text{g/L}$  và Mn(II) 4  $\mu\text{g/L}$  ( $A_2$ )

Các giá trị sau chỉ là giá trị trung bình của 3 lần đo,  $A_0 = 1.141$  ;  $A = 0.571$ .

Kết quả khảo sát được nêu trong bảng 6.8.3 và phụ lục 15 :

**Bảng 6.8.3 : Khảo sát nồng độ  $\text{F}^-$  dùng để che  $\text{Al}^{3+}$  và  $\text{Fe}^{3+}$**

$[\text{F}^-]$ mg/L	$A_1$	$A_2$
0	0.585	0.604
1	0.580	0.598
2	0.574	0.580
3	0.570	0.571
4	0.571	0.572
5	0.572	0.570
10	0.570	0.573

**Nhận xét :**

Từ bảng 6.8.3 ta thấy với  $[\text{F}^-] = 3$  mg/L thì có thể che được hết  $\text{Al}^{3+}$  12  $\mu\text{g/L}$  hoặc  $\text{Fe}^{3+}$  10  $\mu\text{g/L}$ , tương ứng với tỉ lệ ( $[\text{Al}^{3+}]$  hoặc  $[\text{Fe}^{3+}]$ ) :  $[\text{F}^-] = 1 : 300$ .

## 6.9. KẾT LUẬN

Việc nghiên cứu được mô tả ở trên giúp chúng tôi có thể chọn lựa điều kiện tối ưu cho việc xác định Mn(II) bằng hệ phản ứng LM –  $\text{KIO}_4$  – NTA, miễn là phản ứng xúc tác có độ nhạy cao và đường nền thấp. Những điều kiện đó là :

- Đo tại bước sóng  $\lambda_{\text{max}} = 618$  nm.
- $C_{\text{LM}} = 8.10^{-6}$  M ,  $C_{\text{KIO}_4} = 8.10^{-4}$  M,  $C_{\text{NTA}} = 4.10^{-6}$  M.
- Thời gian phản ứng : 10 phút.
- Nhiệt độ phản ứng  $45^\circ\text{C}$

- Đệm acetat pH = 4.0, thể tích đệm 2.0 mL
- Khoảng nồng độ Mn(II) tuyến tính từ 0.2 – 26.0 µg/L.
- Giới hạn phát hiện LOD và giới hạn định lượng LOQ là 0.066 µg/L và 0.138 µg/L.

#### 6.10. SO SÁNH VÀ ĐÁNH GIÁ HAI QUI TRÌNH XÁC ĐỊNH

Qua hai qui trình đã khảo sát ở trên cho thấy các điều kiện xác định hầu như ít thay đổi nhưng qui trình khi có chất hoạt hóa NTA thì có ưu điểm hơn nhiều so với qui trình khi không có chất hoạt hóa NTA như :

- Vận tốc phản ứng :

Vận tốc phản ứng của hệ  $\text{KIO}_4 + \text{Mn(II)} + \text{LM}$  (1) khi nồng độ Mn(II) 4.0 µg/L và thời gian 30 phút :

$$V_1 = \frac{\Delta A_1}{\Delta t} = \frac{(1.150 - 0.768)}{30} = 0.01273$$

Vận tốc phản ứng của hệ  $\text{KIO}_4 + \text{Mn(II)} + \text{NTA} + \text{LM}$  (2) khi nồng độ Mn(II) 4.0 µg/L và thời gian 10 phút :

$$V_2 = \frac{\Delta A_2}{\Delta t} = \frac{(1.141 - 0.571)}{10} = 0.057$$

Vậy vận tốc phản ứng của hệ (2) lớn gấp 4.48 lần vận tốc phản ứng của hệ (1). Do đó nếu chọn hệ phản ứng có chất hoạt hóa NTA thì sẽ rút ngắn được thời gian phân tích.

- Phương trình hồi qui của hệ (2) có hệ số góc lớn hơn (độ nhạy cao hơn), giới hạn định lượng thấp hơn (0,138 µg/L) so với hệ (1).
- Khả năng gây ảnh hưởng của các ion cản nhiễu đã giảm đáng kể khi có chất hoạt hóa NTA.

So sánh với các phương pháp trước đây cho thấy NTA là một chất hoạt hóa có hiệu lực. NTA đã làm ảnh hưởng đến hai yếu tố có tầm quan trọng lớn là mức giới hạn phát hiện thấp và làm tăng độ chọn lọc.

Sự oxi hóa xúc tác của LM bởi  $\text{KIO}_4$  với  $\text{Mn(II)}$  làm xúc tác được khảo sát dưới sự hoạt hóa của NTA. Chất hoạt hóa này tham gia vào sự hình thành phức với chất xúc tác dẫn đến làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Theo cơ chế này, NTA làm giảm mức giới hạn phát hiện của phản ứng và làm tăng độ chọn lọc.

Do đó chúng tôi chọn qui trình có sử dụng chất hoạt hóa NTA cho việc xác định  $\text{Mn(II)}$  trong mẫu nấm linh chi, atiso, trà, nha đam, nước sinh hoạt, nước ngầm...

## CHƯƠNG 7 : XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MANGAN TRONG MỘT SỐ MẪU

Để áp dụng qui trình phân tích đã khảo sát ở trên, chúng tôi tiến hành thí nghiệm xác định Mn(II) trên một số loại mẫu thật là nước nấu nấm linh chi và atiso, nha đam, nước sinh hoạt, nước ngầm.

### 7.1. GIỚI THIỆU SƠ LƯỢC VỀ NẤM LINH CHI VÀ ATISÔ [7]

Nấm linh chi là một loại nấm gỗ, khi khô rất cứng, tai nấm có dạng thân đôi cũng có khi dạng quạt đến tròn. Được sử dụng như một loại dược liệu quý ở Trung Quốc hơn 2000 năm nay. Tác dụng dược lý của nấm linh chi như là an thần, trị suy nhược thần kinh, hạ huyết áp, chống xơ cứng động mạch, giải độc gan, bảo vệ gan, chống viêm nhiễm ...

Ngoài ra trong nấm linh chi còn có một số nguyên tố vi lượng như : Al, Ca, Fe, Mn, Na, Zn, K, Cu, Sr ... tham gia vào quá trình sinh hóa trao đổi chất trong cơ thể. Các enzym nếu thiếu những nguyên tố này sẽ ngừng hoạt động hay hoạt động kém đi rất nhiều. Các nguyên tố này nằm trong các chất hữu cơ, rất dễ hấp thụ đối với cơ thể con người.

Atisô là một dạng họ cúc, nguồn gốc ở vùng Địa Trung Hải đã được người Cổ Hy Lạp và Cổ La Mã trồng để lấy hoa làm rau ăn. Ngày nay Atisô được trồng phổ biến nhiều nước trên thế giới. Ở Việt Nam, Atisô được trồng nhiều ở Đà Lạt, không những chỉ dùng lá và hoa để ăn mà còn dùng làm thuốc. Hoạt chất chính của Atisô là Cynarine. Ngoài ra còn có inulin, inulinaza, tamin, các muối hữu cơ của các kim loại K, Ca, Mg, Na và một số nguyên tố vi lượng như Mn, Cr, Cu, Zn, Sc, Th, Fe ...



Atisô có tác dụng hạ cholesterol và urê trong máu, tạo mật, tăng tiết mật, lợi tiểu, thường được làm thuốc thông mật, thông tiểu tiện, chữa các chứng bệnh về gan, thận...

## 7.2. XỬ LÝ MẪU

Nấm linh chi và Atisô được mua tại nhà thuốc tư nhân trên đường Hải Thượng Lãng Ông.

Vì người ta thường nấu nấm linh chi và atisô để uống nên ở đây chúng tôi khảo sát hàm lượng  $Mn(II)$  có trong nước nấu nấm linh chi và atisô, do đó tôi chọn phương pháp xử lý mẫu là ly trích bằng phương pháp nấu.

Mỗi lần cân chính xác khoảng 1g mẫu, mẫu đã được xay nhỏ, làm đồng nhất và được ly trích như sau :

Nấm linh chi hoặc Atisô được ngâm trong 50mL nước cất trong 5 phút, sau đó đun sôi khoảng 15 phút, lấy dịch trích ra thay nước mới. Lặp lại 3 lần. Toàn bộ nước trích ra cho vào becher 250 mL, sau đó lọc để loại bã và định mức đến 100 mL. Nếu dung dịch qua lọc nhiều hơn 100 mL thì ta phải cô bớt nước.

Dung dịch ly trích được có màu vàng đến nâu nhưng vì màu này hấp thụ không đáng kể (phụ lục 19, 20) ở tại bước sóng cần đo  $\lambda = 618$  nm. Do đó, chúng tôi không loại màu của dịch trích mẫu nấm linh chi và atiso.

## 7.3. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG $Mn(II)$ CÓ TRONG MẪU THẢO DƯỢC NHƯ NẤM LINH, ATISO, NHA ĐAM

Mẫu sau khi được trích ra cho thêm vào một lượng xác định nồng độ chất chuẩn  $Mn^{2+}$ . Tiến hành xác định song song trên 2 thí nghiệm :

Thí nghiệm 1 : Mẫu thảo dược ( $C_m$ ).

Thí nghiệm 2 : Mẫu thảo dược + dung dịch chuẩn  $Mn(II)$  ( $C_{m+ch}$ )

Hiệu suất thu hồi được tính theo công thức 7.3.1 :

$$\%H = \frac{(C_{m+ch} - C_m)}{C_{ch}} \times 100 \quad (7.3.1)$$

Trong đó :

$C_{m+ch}$  : nồng độ của toàn bộ mẫu có thêm chất chuẩn (được tính từ phương trình hồi qui).

$C_m$  : nồng độ của riêng mẫu (được tính từ phương trình hồi qui).

$C_{ch}$  : nồng độ chất chuẩn được thêm vào.

Toàn bộ nồng độ trên là nồng độ được tính trong bình định mức 50 mL.

Theo kết quả phân tích hàm lượng  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  và  $Al^{3+}$  hòa tan có trong 100 mL dung dịch được trích từ 1g mẫu nấm linh chi và atiso (phụ lục 21) thì tỉ lệ của  $[Al^{3+}] : [Mn^{2+}]$  và  $[Fe^{3+}] : [Mn^{2+}]$  so với tỉ lệ nồng độ bắt đầu gây nhiễu đã khảo sát ở bảng 6.10.1 thì thấp hơn nhiều do đó chúng tôi không dùng  $F^-$  để che  $Fe^{3+}$  và  $Al^{3+}$  khi tiến hành xác định  $Mn^{2+}$ .

#### ➤ **Cách thực hiện :**

Cân khoảng 1g mẫu nấm linh chi với độ chính xác  $\pm 0.1mg$ , tiến hành ly trích như mục 7.2 và đem đi xác định theo qui trình của hệ phản ứng :  $LM + KIO_4 + NTA$ . Với thể tích mẫu 5.00 mL. Thực hiện mẫu trắng giống như mẫu nhưng không có LM, mẫu nền không có chứa Mn (II) và mẫu, dung dịch so sánh là nước cất hai lần.

#### ➤ **Kết quả khảo sát :**

Từ giá trị độ hấp thụ A của dung dịch mẫu và dung dịch (mẫu + chuẩn) ta dựa vào phương trình hồi qui :  $\log A_0/A = 0.0734 \times C + 0.0006$  và mẫu nền  $A_0 = 1.142$ , mẫu trắng  $A_{0 \text{ mẫu}}$ ,  $C_{ch} = 2\mu g/L$ ,  $A_{\text{mẫu}} = A_{\text{đo}} - A_{0 \text{ mẫu}}$ , ta có thể tính được  $C_{m+ch}$ ,  $C_m$ . Kết quả được nêu trong bảng 7.4 :

Hàm lượng Mn(II) tự do có trong mẫu nấm linh chi, atiso và nha đam được tính theo công thức :

$$Mn(II)(\mu g/g) = \frac{C_x \times V_{bm50} \times V_{bm100}}{1000 \times V_x \times a} \quad (7.3.2)$$

Trong đó :

$C_x$  : Nồng độ Mn(II) suy từ phương trình hồi qui ( $\mu g/L$ )

$V_{bm50}$  : Thể tích bình định mức khi lên màu (mL)

$V_{bm100}$  : Thể tích bình định mức chứa mẫu (mL)

$V_x$  : Thể tích mẫu đem xác định (mL)

$a$  : Khối lượng mẫu (g)

**Bảng 7.3.1 : Độ hấp thu của dung dịch mẫu thảo dược**

Mẫu	$A_0$ mẫu	$A_{đo}$	$A_{mẫu}$	$A_{mẫu + chuẩn}$
Nấm Linh Chi	0.006	0.313	0.307	0.222
Bông Atiso khô	0.007	0.601	0.594	0.428
Atiso túi lọc	0.009	0.887	0.878	0.637
Bông Atiso tươi	0.005	0.815	0.810	0.583
Cơm nha đam	0.000	0.928	0.928	0.666

**Bảng 7.3.2 : Hàm lượng Mn(II) trong mẫu thảo dược và hiệu suất thu hồi**

Mẫu	$C_{mẫu}$ ( $\mu g/L$ )	$C_{mẫu + chuẩn}$ ( $\mu g/L$ )	$C_{chuẩn}$ ( $\mu g/L$ )	Mn(II) ( $\mu g/g$ )	Hiệu suất thu hồi (%)
Nấm Linh Chi	7.76	9.68	2	$7.76 \pm 0.62$	$96.00 \pm 0.88$
Bông Atiso khô	3.86	5.79	2	$3.86 \pm 0.65$	$96.50 \pm 0.90$
Atiso túi lọc	1.55	3.44	2	$1.55 \pm 0.31$	$94.50 \pm 0.72$
Bông Atiso tươi	2.02	3.97	2	$2.02 \pm 0.66$	$97.51 \pm 0.92$
Cơm nha đam	1.22	3.18	2	$1.22 \pm 0.67$	$98.00 \pm 0.93$

**Nhận xét :**

Từ kết quả phân tích ở bảng 7.3.2 cho thấy hàm lượng Mn(II) trong mẫu nấm linh chi cao hơn nhiều so với mẫu atiso và nha đam. Đối với mẫu atiso thì hàm lượng Mn(II) trong bông atiso khô nhiều hơn so với bông atiso tươi và atiso dạng túi lọc.

Để so sánh với một phương pháp khác cũng tương đối nhạy và chọn lọc như quang phổ phát xạ nguyên tử nguồn plasma ghép nối cảm ứng (ICP - AES). Chúng tôi tiến hành xử lý mẫu tương tự như phần xác định bằng phương pháp động học xúc tác trên hai mẫu nấm linh chi, atisô và đo phổ phát xạ nguyên tử. Kết quả xác định được nêu trong bảng 7.3.3 :

**Bảng 7.3.3 : Kết quả xác định hàm lượng Mangan trong mẫu nấm linh chi và atisô bằng phương pháp động học xúc tác và phương pháp phát xạ nguyên tử nguồn plasma ghép nối cảm ứng (ICP - AES)**

Mẫu	Động học xúc tác ( $\mu\text{g/g}$ )	ICP - AES
Nấm linh chi	$7.76 \pm 0.62$	$7.90 \pm 0.06$
Atisô	$3.86 \pm 0.65$	$4.00 \pm 0.03$

**Nhận xét :**

Từ kết quả ở bảng 7.3.3 cho thấy các kết quả đo bằng phương pháp động học xúc tác đều thấp hơn kết quả đo bằng phương pháp phát xạ nguyên tử nguồn plasma ghép nối cảm ứng (ICP - AES). Điều này có lẽ do một số ion kim loại khác có trong mẫu đã kìm hãm một phần tác dụng xúc tác của Mangan. Tuy nhiên với kết quả hàm lượng mangan như trên của phương pháp động học xúc tác so với phương pháp ICP - AES thì có thể chấp nhận được.

#### 7.4. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG Mn(II) CÓ TRONG MẪU NƯỚC SINH HOẠT VÀ NƯỚC NGẦM

Cách lấy mẫu nước : Bơm bỏ phần nước từ giếng hoặc từ vòi nước máy trong 2 phút đầu tiên, lấy mẫu cho vào can nhựa PE thêm chất bảo quản 1mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  99%.

Vì mẫu nước tự nhiên chứa nhiều matrix phức tạp. Do vậy, để kết quả thu được có độ đúng và độ chính xác cao tôi sử dụng phương pháp thêm chuẩn để xác định hàm lượng Mn(II) tự do có trong mẫu nước.

Hàm lượng Mn(II) tự do có trong mẫu nước được tính theo công thức :

$$\text{Mn(II)}(\mu\text{g/L}) = C_x \times \frac{V_{\text{bm50}}}{V_x} \quad (7.4)$$

Kết quả được nêu trong bảng 7.4.1 và 7.4.2,  $A_0 = 1.142$ , phụ lục 16 :

**Bảng 7.4.1 : Độ hấp thu của dung dịch mẫu nước**

Mẫu	$V_{\text{mẫu}}$ (mL)	$V_{\text{NaF}}$ 100 mg/L (mL)	$A_{\text{mẫu}}$	$A_{\text{mẫu} + \text{chuẩn}}$
NSH	10	0	1.067	0.757
NNTB	5	5	0.568	0.396
NNGV	5	10	0.073	0.051
NNXL	5	2	0.960	0.680

Ký hiệu mẫu như sau :

NSH : Nước sinh hoạt (lấy ở quận Tân Bình)

NNTB : Nước ngầm chưa xử lý (lấy ở quận Tân Bình)

NNGV : Nước ngầm chưa xử lý (lấy ở quận Gò Vấp)

NNXL : Nước ngầm đã qua xử lý (lấy ở quận Gò Vấp)

**Bảng 7.4.2 : Hàm lượng Mn(II) trong mẫu nước và hiệu suất thu hồi**

Mẫu	$C_{\text{mẫu}}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$C_{\text{mẫu} + \text{chuẩn}}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$C_{\text{chuẩn}}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	Mn(II) ( $\mu\text{g/L}$ )	Hiệu suất thu hồi(%)
NSH	0.39	2.42	2	$1.95 \pm 0.68$	$101.50 \pm 0.95$
NNTB	4.12	6.26	2	$41.20 \pm 0.64$	$107.00 \pm 0.90$
NNGV	16.26	18.43	2	$162.60 \pm 0.64$	$108.50 \pm 0.92$
NNXL	1.02	3.06	2	$10.20 \pm 0.67$	$102.00 \pm 0.94$

**Nhận xét :**

Từ kết quả phân tích ở bảng 7.4 và bảng TCVN 5944 – 1995, TCVN 5942 – 1995 (phụ lục 22, 23) cho thấy mẫu nước sinh hoạt và nước ngầm được lấy ở một địa điểm quận Tân Bình có hàm lượng Mn(II) nằm trong giới hạn cho phép.

Mẫu nước ngầm lấy ở một địa điểm quận Gò Vấp thì hàm lượng Mn(II) cao hơn nhiều có lẽ do địa chất ở vùng này tồn tại một số quặng có chứa mangan. Nhưng mẫu nước ngầm đã qua xử lý thì nồng độ Mn(II) đã giảm đáng kể.

# *KẾT LUẬN*

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### ❖ KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu qui trình xác định Mangan bằng phương pháp động học xúc tác, chúng tôi rút ra những kết luận sau :

1. Đã tìm được những điều kiện tối ưu cho qui trình xác định Mangan bằng phương pháp động học xúc tác đo độ hấp thu trên hai hệ phản ứng :
  - Hệ phản ứng :  $LM + KIO_4$
  - Hệ phản ứng :  $LM + KIO_4 + NTA$
2. Đã khảo sát ảnh hưởng của chất hoạt hóa NTA lên hệ phản ứng  $LM + KIO_4$ , kết quả cho thấy NTA không những làm tăng khả năng xúc tác của  $Mn(II)$  mà còn làm tăng độ chọn lọc.
3. Khảo sát ảnh hưởng của các ion kim loại. Kết quả cho thấy phần lớn các ion kim loại với lượng nhỏ tương đương  $Mn(II)$  không có ảnh hưởng đáng kể tới vận tốc phản ứng. Còn các ion kim loại  $Al^{3+}$  và  $Fe^{3+}$  với hàm lượng lớn có làm giảm vận tốc phản ứng. Chúng tôi đã hạn chế được ảnh hưởng các ion trên đối với phương pháp nghiên cứu.
4. Đã đề xuất qui trình phân tích  $Mn(II)$  cho một số đối tượng. Theo phương pháp này thì giới hạn định lượng là  $0.138 \mu g/L$ . Trên cơ sở đó chúng tôi đã xác định  $Mn(II)$  trong một số mẫu nấm linh chi, atiso, nha đam , nước sinh hoạt, nước ngầm.

### ❖ KIẾN NGHỊ

Một số đề xuất cho hướng nghiên cứu tiếp theo :

Nghiên cứu cơ chế xúc tác của  $Mn(II)$  trên một số hệ phản ứng đã nêu.

Xây dựng qui trình xử lý mẫu để xác định  $Mn(II)$  trong các mẫu thảo dược, thực phẩm, nước ... Các loại mẫu này chứa hàm lượng chất gây ảnh hưởng cao và phức tạp.



# *TÀI LIỆU THAM KHẢO*

## **Tiếng Việt**

- [1]. Hoàng Văn Bính (1996), *Độc chất học công nghiệp và Dự phòng nhiễm độc trong sản xuất*, Tập I, Viện Vệ Sinh Y Tế Công Cộng, trang 80 – 86 .
- [2]. Nguyễn Trọng Biểu, Từ Văn Mặc (2002), *Thuốc thử hữu cơ*, NXB Khoa học & Kỹ thuật Hà Nội, trang 225.
- [3]. Nguyễn Tinh Dung (2003), *Các phản ứng ion trong dung dịch nước*, NXB Giáo Dục, trang 136 – 142.
- [4]. G, SHWAR ZENBACH, H. FLASCHKA (1979), *Chuẩn độ phức chất*, NXB KHKT, Hà Nội, trang 20.
- [5]. Cù Thành Long (2005), *Cơ sở phương pháp thống kê trong thực nghiệm hóa học*. Phương pháp xử lý thống kê, trang 152.
- [6]. Cù Thành Long (2004), *Nguyên lý phân tích định lượng*. Chương II - III, trang 19.
- [7]. Đỗ Tất Lợi, Lê Duy Thắng, Trần Văn Luyến (1994), *Nấm Linh Chi – Nuôi trồng và sử dụng*, xuất bản Nông Nghiệp TP. HCM.
- [8]. Phạm Luận (1987), *Cơ sở lý thuyết phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử*, Hà Nội.
- [9]. Nguyễn Thị Xuân Mai (1998), *Thực tập chuyên ngành Phân tích trắc quang* Tủ sách Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, trang 73-76.
- [10]. TCVN 6002 – 1995, ISO 6333 – 1986.
- [11]. Lâm Ngọc Thụ, Phạm Văn Tình (1991), *Tạp chí Hóa học T. 29*, số 3, trang 1 – 3.
- [12]. Lâm Ngọc Thụ, Nguyễn Thị Huệ (1991), *Tạp chí Hóa học T. 29*, số 2, trang 6 – 8.
- [13]. Lâm Minh Triết, Diệp Ngọc Sương (2000), *Các phương pháp phân tích kim loại trong nước và nước thải*, NXB Khoa Học và Kỹ Thuật, trang 123 – 127.

- xx. Nhà Thị Minh Hiền

- [23]. Lenore S.Clesceri, Arnold E. Greenberg, R. Rhodes Trussell (1989), *Standard Methodes for the examination of water and waste water*, 17<sup>th</sup> Edition, pages 3 – 13.
- [24]. M.P Colombini (1983), *Determination of Mn(II) at ng/ml levels in natural water by differential pulse polarography*, Talanta, Vol.30 - I.12, pages 901 – 905.
- [25]. M.Hernandez Cordoba, P.Vinas and C. Sanchez-Pedreno (1986), *Kinetic determination of traces of manganese in different materials by its catalytic effect on the methylene green-periodate reaction*, Talanta, Vol 33, Issue 2, pages 135 – 139.
- [26]. Olga MS. Filipe, Chritopher M.A Brett (2003), *Cathodic stripping voltametry of trace Mn(II) at carbon film electrodes*, Talanta, Vol 61, pages 643 – 650.
- [27]. O.G.Koch; G.A. Koch – Dedic (1974), *Handbuch der Spurenanalyse*, Springer- Verlag Berlin. Heidelberg. New York, pages 811 – 812
- [28]. P. R. Bontchev (1972), *Catalytic Reactions – Activation*, Talanta, Vol 19, papes 675 – 685.
- [29]. Shigenori Nakano, Kana Tanaka, Rumiko Oki, Takuji Kawashima (1999), *Flow – injection spectrophotometry of manganese by catalysis of the periodate oxidation of 2, 2' – azinobis (3 – ethylbenzothiazoline – 6 – sulfonic acid)*, Talanta, Vol 49, pages 1077 – 1082.
- [30]. Takuji Kawashima, Shigenori Nakano (1992), *Flow – injection analysis of trace elements by use of catalytic reactions*, Analytica Chimica Acta, 261, pages 167 – 182.
- [31]. Ying – Zhi Ye, Hong – Yan Mao, Ya – Hua Chen (1998), *Catalytic Kinetic Simultaneous determination of iron, silver and manganese with the Kalman*

*filter by using flow injection analysis stopped – flow spectrophotometry,*  
Talanta, Vol 45, pages 1123 – 1129.

# *PHỤ LỤC*

**Phụ lục 1 : Đánh giá khoảng bất ổn của kết quả phân tích**

Theo qui định của tổ chức ISO 1993, việc đánh giá sai số của kết quả phân tích căn cứ vào “khoảng bất ổn”. Đối với mỗi kết quả phân tích, người ta đặc trưng bằng 3 thông số sau :

- Giá trị trung bình :  $\bar{x}_j$  ;  $\bar{y}$
- Khoảng bất ổn mở rộng :  $U(X_j)$  ,  $U(Y)$
- Số bậc tự do  $v$  hoặc số bậc tự do hiệu dụng  $v_{\text{eff}}$

**a. Cách tính  $u(X_j)$  và  $v(Y_j)$  :**

Theo phép đo lặp lại (phân bố Student) :

$$u(X_j)_A = \frac{S(X_j)}{\sqrt{n}} \quad v_{\text{eff}} = n-1$$

Theo  $(X_j)$  (phân bố Gauss) :

$$u(X_j)_A = \frac{\sigma(X_j)}{\sqrt{n}} \quad v_{\text{eff}} = \infty$$

Theo dung sai của hãng sản xuất dụng cụ đo lường, ta chấp nhận “phân bố chữ nhật”

$$u(X_j)_A = \frac{\alpha}{\sqrt{3}} \quad v_{\text{eff}} = \infty$$

**b. Cách tính phân bố chuẩn  $u(Y)$ , khoảng bất ổn mở rộng  $U(Y)$  và số bậc tự do hiệu dụng  $v_{\text{eff}}(Y)$  :**

Tính :  $\bar{y} = \frac{\bar{x}_1 * \bar{x}_2}{x_3}$

Lập công thức tính hệ số nhạy  $C_j$  của từng measurand  $Y$ .

$$c_i = \frac{\partial Y}{\partial X_i}$$

(lấy đạo hàm riêng phần của  $Y$  theo từng biến  $X_j$ )

Tính khoảng bất ổn chuẩn  $u(Y)$  :

$$u(Y) = u_y = \sqrt{\sum (c_i u_i)^2} \quad ; \quad \nu_{\text{eff}} = \frac{u_y^4}{\sum \frac{(c_i u_i)^4}{\nu_i}}$$

**c. Cách tính U(Y) và biểu diễn kết quả cuối cùng :**

Theo “ISO GUIDE” 1993 qui định khoảng bất ổn mở rộng U(Y) được tính với  $P \geq 0.95$ . Biểu diễn kết quả cuối cùng measurand Y như sau :

$$Y = \bar{y} \pm U(Y)$$

**d. Cách tính  $u(x^*)$  và  $U(x^*)$  trong phương pháp đồ thị chuẩn :**

Sử dụng phép giải tích hồi quy tuyến tính, tìm ra phương trình hồi qui :

$$\bar{y}^* = a + b\bar{x}^*$$

Trong đó :

$\bar{x}^*$  : nồng độ cần phải xác định trong mẫu, trung bình của m lần đo lặp lại.

$\bar{y}^*$  : tín hiệu phân tích đo được, trung bình của m lần đo lặp lại.

Khi  $|r| \geq 0.99$ , đồ thị được coi là tốt

Tính khoảng bất ổn chuẩn  $u(\bar{x}^*)$

$$u(\bar{x}^*) = \frac{S_y}{b} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{m} + \frac{N(\bar{y}^* - \bar{y})^2}{b^2[N\sum x^2 - (\sum x)^2]}} \quad ; \quad f = N - 2$$

Trong đó :

a, b : hệ số của phương trình hồi qui

N : số điểm trên đồ thị chuẩn

m : số lần đo và lặp lại

$S_y$  : độ lệch chuẩn dư

$$S_{\text{residue}}^2 = \frac{\sum y^2 - a\sum y - b\sum xy}{N - 2}$$

$$U(x) = t_{0.95; f = N - 2} \times u(\bar{x}^*)$$

Biểu diễn kết quả :  $\mu_x = \bar{x} \pm U(x)$



**Phụ lục 2 : Sự thay đổi độ hấp thu theo nồng độ thuốc thử LM**

$C_{LM} \text{ (mol/L)}$	$A_0$			$A_{0tb}$	$A$			$A_{tb}$
$4.10^{-6}$	0.579	0.578	0.580	0.579	0.122	0.123	0.123	0.123
$6.10^{-6}$	0.866	0.867	0.864	0.866	0.474	0.474	0.474	0.474
$8.10^{-6}$	1.152	1.155	1.156	1.154	0.799	0.801	0.800	0.800
$10.10^{-6}$	1.441	1.439	1.439	1.440	1.111	1.115	1.114	1.113

**Phụ lục 3 : Sự thay đổi độ hấp thu theo nồng độ thuốc thử  $KIO_4$** 

$C_{KIO_4} \text{ (mol/L)}$	$A_0$			$A_{0tb}$	$A$			$A_{tb}$
$2.10^{-4}$	1.293	1.298	1.295	1.295	1.092	1.090	1.091	1.091
$4.10^{-4}$	1.211	1.212	1.208	1.210	0.944	0.944	0.941	0.943
$8.10^{-4}$	1.152	1.155	1.156	1.154	0.799	0.801	0.804	0.802
$16.10^{-4}$	1.066	1.067	1.068	1.067	0.601	0.605	0.604	0.603

**Phụ lục 4 : Sự thay đổi độ hấp thu theo thời gian (hệ phản ứng LM + KIO<sub>4</sub>)**

Thời gian (phút)	A <sub>0</sub>			A <sub>0th</sub>	A <sub>1</sub>			A <sub>1th</sub>	A <sub>2</sub>			A <sub>2th</sub>
1	1.158	1.159	1.163	1.160	1.153	1.156	1.153	1.154	1.155	1.148	1.147	1.150
5	1.150	1.154	1.159	1.161	1.137	1.131	1.134	1.134	1.110	1.111	1.112	1.111
10	1.157	1.160	1.157	1.158	1.114	1.121	1.122	1.119	1.062	1.055	1.060	1.059
15	1.157	1.160	1.160	1.159	1.014	1.013	1.014	1.014	0.825	0.824	0.829	0.826
20	1.156	1.156	1.159	1.157	0.907	0.908	0.909	0.908	0.551	0.551	0.551	0.551
25	1.155	1.155	1.155	1.155	0.830	0.831	0.832	0.831	0.440	0.444	0.439	0.441
30	1.156	1.152	1.154	1.154	0.804	0.802	0.800	0.802	0.385	0.381	0.386	0.384
35	1.153	1.152	1.151	1.152	0.800	0.798	0.805	0.801	0.373	0.380	0.378	0.377
40	1.148	1.150	1.155	1.151	0.707	0.706	0.801	0.798	0.379	0.372	0.374	0.375
45	1.146	1.150	1.151	1.149	0.794	0.799	0.795	0.796	0.376	0.370	0.370	0.373
50	1.144	1.143	1.148	1.145	0.790	0.795	0.791	0.792	0.370	0.366	0.374	0.370

**Phụ lục 5 : Sự thay đổi độ hấp thu theo nhiệt độ (hệ phản ứng LM + KIO<sub>4</sub>)**

Nhiệt độ (°C)	A <sub>0</sub>			A <sub>0th</sub>	A <sub>1</sub>			A <sub>1th</sub>	A <sub>2</sub>			A <sub>2th</sub>
20	1.168	1.166	1.167	1.167	0.868	0.867	0.869	0.868	0.439	0.431	0.429	0.433
25	1.158	1.160	1.165	1.161	0.837	0.833	0.835	0.835	0.407	0.402	0.406	0.405
30	1.154	1.152	1.153	1.153	0.809	0.800	0.800	0.803	0.379	0.377	0.378	0.378
35	1.149	1.149	1.146	1.148	0.768	0.776	0.767	0.771	0.350	0.348	0.355	0.351
40	1.127	1.133	1.130	1.130	0.764	0.760	0.762	0.762	0.344	0.341	0.341	0.342
45	1.099	1.096	1.096	1.097	0.752	0.754	0.753	0.753	0.337	0.341	0.336	0.338
50	1.038	1.041	1.035	1.038	0.734	0.737	0.737	0.736	0.322	0.322	0.322	0.322
55	0.983	0.977	0.983	0.981	0.725	0.730	0.728	0.727	0.314	0.310	0.310	0.314
60	0.936	0.931	0.935	0.934	0.713	0.712	0.711	0.712	0.309	0.310	0.305	0.308

**Phụ lục 6 : Khảo sát thời gian phản ứng giữa LM và KIO<sub>4</sub> có chất hoạt hóa và không có chất hoạt hóa NTA**

Phút	A <sub>01</sub>			A <sub>01tb</sub>	A <sub>02</sub>			A <sub>02tb</sub>	A <sub>1</sub>			A <sub>1tb</sub>	A <sub>2</sub>			A <sub>2tb</sub>
	1.159	1.158	1.156		1.150	1.149	1.157		1.142	1.143	1.141		1.136	1.134	1.132	
1	1.159	1.158	1.156	1.157	1.150	1.149	1.157	1.152	1.142	1.143	1.141	1.142	1.136	1.134	1.132	1.134
5	1.158	1.157	1.158	1.158	1.153	1.148	1.152	1.151	1.128	1.127	1.127	1.127	0.788	0.791	0.791	0.790
10	1.156	1.155	1.157	1.156	1.150	1.151	1.150	1.150	1.072	1.070	1.071	1.071	0.608	0.609	0.609	0.609
15	1.153	1.158	1.154	1.155	1.146	1.149	1.149	1.148	0.964	0.966	0.962	0.964	0.596	0.598	0.593	0.596
20	1.150	1.154	1.155	1.153	1.147	1.145	1.146	1.146	0.864	0.860	0.863	0.862	0.589	0.587	0.588	0.588
25	1.149	1.152	1.152	1.151	1.145	1.140	1.144	1.143	0.789	0.789	0.793	0.790	0.579	0.579	0.580	0.579
30	1.148	1.149	1.150	1.149	1.136	1.140	1.141	1.139	0.772	0.770	0.769	0.770	0.569	0.570	0.567	0.569

**Phụ lục 7 : Sự thay đổi độ hấp thu theo pH (hệ phản ứng LM + KIO<sub>4</sub>)**

pH	A <sub>0</sub>			A <sub>0tb</sub>	A <sub>1</sub>			A <sub>1tb</sub>	A <sub>2</sub>			A <sub>2tb</sub>
3.0	1.150	1.156	1.158	1.158	0.875	0.875	0.878	0.876	0.453	0.455	0.454	0.454
3.5	1.148	1.154	1.148	1.150	0.776	0.781	0.780	0.779	0.358	0.358	0.357	0.356
3.8	1.147	1.146	1.148	1.147	0.771	0.773	0.769	0.771	0.351	0.358	0.350	0.353
4.0	1.148	1.147	1.149	1.148	0.768	0.769	0.770	0.769	0.350	0.348	0.355	0.351
4.2	1.144	1.148	1.143	1.145	0.768	0.766	0.770	0.768	0.346	0.350	0.354	0.350
4.5	1.120	1.124	1.122	1.122	0.761	0.766	0.762	0.763	0.346	0.343	0.346	0.345
5.0	1.114	1.115	1.110	1.113	0.784	0.789	0.785	0.786	0.369	0.370	0.365	0.368
5.5	1.102	1.106	1.107	1.105	0.799	0.798	0.800	0.799	0.382	0.381	0.386	0.383

**Phụ lục 8 : Sự thay đổi độ hấp thu theo nồng độ Mn(II) ( LM + KIO<sub>4</sub>)**

C <sub>Mn(II)</sub> (µg/L)	Độ hấp thu A			A <sub>tb</sub>
0.5	1.091	1.090	1.091	1.091
1.0	1.042	1.042	1.041	1.042
1.5	0.983	0.986	0.983	0.984
2.0	0.945	0.943	0.941	0.943
4.0	0.769	0.766	0.767	0.768
6.0	0.571	0.573	0.572	0.572
8.0	0.465	0.464	0.466	0.465
10.0	0.357	0.351	0.354	0.354
14.0	0.219	0.218	0.218	0.218
18.0	0.140	0.140	0.135	0.138
22.0	0.096	0.099	0.096	0.097

**Phụ lục 9 : Sự thay đổi độ hấp thu theo nhiệt độ (LM + KIO<sub>4</sub> + NTA)**

Nhiệt độ (°C)	A <sub>0</sub>			A <sub>0tb</sub>	A <sub>1</sub>			A <sub>1tb</sub>	A <sub>2</sub>			A <sub>2tb</sub>
25	1.167	1.168	1.168	1.168	0.706	0.707	0.708	0.707	0.346	0.349	0.346	0.347
30	1.160	1.164	1.162	1.162	0.656	0.660	0.661	0.659	0.301	0.296	0.300	0.299
35	1.159	1.156	1.153	1.156	0.610	0.609	0.614	0.611	0.245	0.250	0.252	0.249
40	1.152	1.150	1.151	1.151	0.598	0.595	0.595	0.596	0.237	0.239	0.238	0.238
45	1.146	1.142	1.144	1.144	0.571	0.572	0.573	0.572	0.212	0.217	0.216	0.215
50	1.129	1.130	1.137	1.132	0.563	0.569	0.565	0.566	0.209	0.213	0.208	0.210
55	1.037	1.035	1.039	1.037	0.529	0.524	0.528	0.527	0.172	0.170	0.174	0.172

**Phụ lục 10 : Sự thay đổi độ hấp thu theo pH (LM + KIO<sub>4</sub> + NTA)**

pH	A <sub>0</sub>			A <sub>0tb</sub>	A <sub>1</sub>			A <sub>1tb</sub>	A <sub>2</sub>			A <sub>2tb</sub>
3.0	1.162	1.162	1.163	1.162	0.681	0.684	0.681	0.682	0.301	0.306	0.305	0.304
3.5	1.155	1.148	1.147	1.150	0.589	0.586	0.586	0.587	0.232	0.229	0.232	0.231
3.8	1.144	1.147	1.147	1.146	0.580	0.576	0.581	0.579	0.220	0.220	0.221	0.220
4.0	1.140	1.142	1.144	1.142	0.569	0.571	0.573	0.571	0.214	0.215	0.210	0.213
4.2	1.137	1.137	1.140	1.138	0.570	0.569	0.570	0.570	0.209	0.210	0.214	0.211
4.5	1.114	1.113	1.118	1.115	0.567	0.565	0.566	0.566	0.203	0.207	0.205	0.205
5.0	1.100	1.100	1.099	1.100	0.580	0.578	0.579	0.579	0.219	0.216	0.219	0.218
5.5	1.091	1.095	1.096	1.094	0.584	0.589	0.582	0.585	0.226	0.229	0.229	0.227

**Phụ lục 11 : Sự thay đổi độ giảm hấp thu theo nồng độ NTA  
(hệ phản ứng LM + KIO<sub>4</sub> + NTA)**

[NTA] mol/L	A			A <sub>tb</sub>
1.10 <sup>-6</sup>	0.611	0.615	0.617	0.614
2.10 <sup>-6</sup>	0.610	0.610	0.610	0.610
4.10 <sup>-6</sup>	0.608	0.602	0.608	0.606
2.10 <sup>-5</sup>	0.602	0.598	0.600	0.600
4.10 <sup>-5</sup>	0.604	0.601	0.610	0.605

**Phụ lục 12 : Sự thay đổi độ hấp thu theo thể tích đệm (LM + KIO<sub>4</sub> + NTA)**

V <sub>đệm</sub> (mL)	A <sub>0</sub>			A <sub>0tb</sub>	A			A <sub>tb</sub>
1.0	1.148	1.148	1.149	1.148	0.583	0.586	0.583	0.584
1.5	1.146	1.141	1.142	1.143	0.575	0.574	0.579	0.576
2.0	1.139	1.142	1.142	1.141	0.576	0.568	0.567	0.571
3.0	1.142	1.143	1.141	1.142	0.570	0.568	0.575	0.571
4.0	1.140	1.139	1.144	1.141	0.571	0.570	0.572	0.571
6.0	1.148	1.140	1.141	1.143	0.568	0.572	0.570	0.570
8.0	1.141	1.137	1.142	1.140	0.567	0.567	0.570	0.568
10.0	1.133	1.135	1.131	1.133	0.556	0.560	0.564	0.560

**Phụ lục 13 : Sự thay đổi độ hấp thu theo nồng độ Mn(II) (LM + KIO<sub>4</sub> + NTA)**

$C_{Mn(II)}$ (µg/L)	$A_1$			$A_{1tb}$	$A_2$			$A_{2tb}$
0.2	1.118	1.121	1.115	1.118	1.088	1.091	1.091	1.090
0.4	1.094	1.093	1.098	1.095	1.073	1.076	1.076	1.075
0.5	1.088	1.087	1.088	1.086	1.069	1.063	1.065	1.066
1.0	1.007	1.009	1.014	1.010	0.980	0.984	0.979	0.981
2.0	0.763	0.765	0.764	0.764	0.745	0.745	0.746	0.745
4.0	0.570	0.572	0.571	0.571	0.551	0.550	0.546	0.549
8.0	0.288	0.291	0.291	0.290	0.254	0.250	0.249	0.251
16.0	0.070	0.070	0.071	0.070	0.056	0.058	0.060	0.058
20.0	0.039	0.040	0.035	0.038	0.025	0.024	0.020	0.023
22.0	0.024	0.029	0.028	0.027	0.017	0.012	0.016	0.015
24.0	0.019	0.018	0.020	0.019	0.008	0.009	0.013	0.010
26.0	0.015	0.018	0.015	0.016	0.005	0.010	0.009	0.008

**Phụ lục 14 : Khảo sát nồng độ gây ảnh hưởng của ion F<sup>-</sup> (LM + KIO<sub>4</sub> + NTA)**

Nồng độ F <sup>-</sup> (mg/L)	Độ hấp thu A			$A_{tb}$
0	0.568	0.570	0.575	0.571
2	0.571	0.573	0.569	0.571
4	0.575	0.574	0.570	0.573
6	0.570	0.570	0.569	0.570
8	0.571	0.573	0.572	0.572
10	0.576	0.575	0.571	0.574

20	0.572	0.571	0.576	0.573
30	0.569	0.566	0.566	0.567
40	0.558	0.562	0.560	0.560

**Phụ lục 15 : Khảo sát nồng độ  $F^-$  dùng để che  $Al^{3+}$  và  $Fe^{3+}$  (LM +  $KIO_4$  + NTA)**

[F <sup>-</sup> ] (mg/L)	A <sub>1</sub>			A <sub>1tb</sub>	A <sub>2</sub>			A <sub>2tb</sub>
0	0.586	0.585	0.585	0.585	0.601	0.605	0.606	0.604
1	0.579	0.581	0.580	0.580	0.598	0.598	0.597	0.598
2	0.570	0.576	0.576	0.574	0.580	0.579	0.581	0.580
3	0.571	0.570	0.570	0.570	0.568	0.571	0.574	0.571
4	0.572	0.569	0.571	0.571	0.573	0.572	0.571	0.572
5	0.574	0.570	0.571	0.572	0.570	0.568	0.572	0.570
10	0.570	0.570	0.570	0.570	0.571	0.573	0.575	0.573

**Phụ lục 16 : Độ hấp thu của dung dịch mẫu nước**

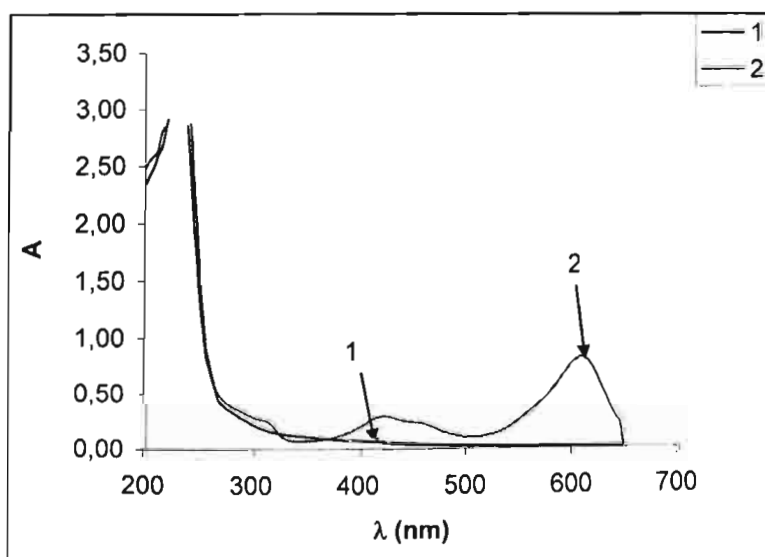
Mẫu	A <sub>mẫu</sub>			A <sub>tb mẫu</sub>	A <sub>mẫu + chuẩn</sub>			A <sub>tb</sub>
NSH	1.070	1.066	1.068	1.068	0.758	0.758	0.759	0.758
NNTB	0.566	0.569	0.569	0.568	0.400	0.394	0.395	0.396
NNGV	0.075	0.073	0.070	0.073	0.051	0.051	0.050	0.051
NNXL	0.961	0.961	0.959	0.960	0.680	0.681	0.679	0.680



**Phụ lục 17 : Thành phần và hàm lượng các nguyên tố có trong nấm linh chi  
(Viện Hạt Nhân Đà Lạt và Trung tâm Dịch Vụ phân tích thí nghiệm  
UB KHKT TP)**

Số TT	Nguyên tố	Hàm lượng (ppm)	Số TT	Nguyên tố	Hàm lượng (ppm)
1	Al	145.931	11	K	9044.581
2	Au	0.014	12	Mg	267.472
3	Ba	0.522	13	Mn	18.917
4	Br	1.645	14	Na	292.144
5	Ca	283.282	15	Rb	75.797
6	Cl	755.805	16	Sb	0.005
7	Co	0.104	17	Sr	2.924
8	Cr	0.029	18	V	1.674
9	Cu	2.141	19	Zn	45.498
10	Fe	18.976	20	Ge	2.880

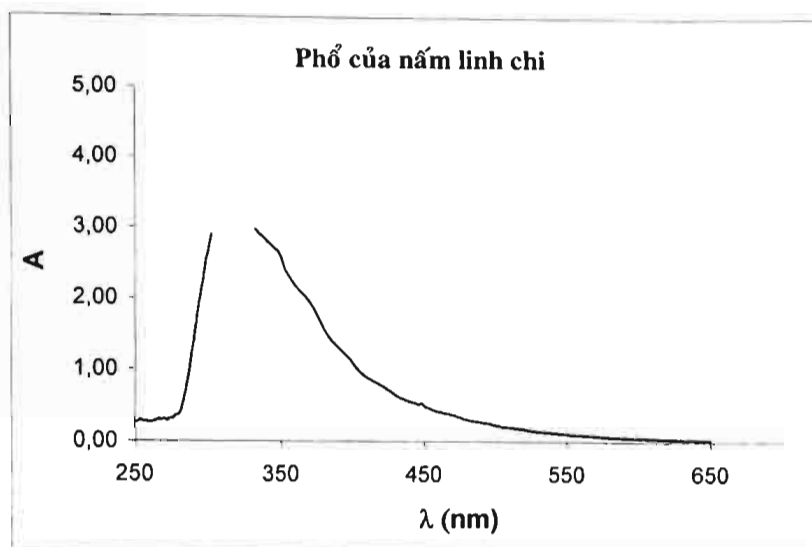
**Phụ lục 18 : Phổ hấp thụ của sản phẩm oxy hóa LM bởi  $\text{KIO}_4$  với xúc tác  $\text{Mn(II)}$**



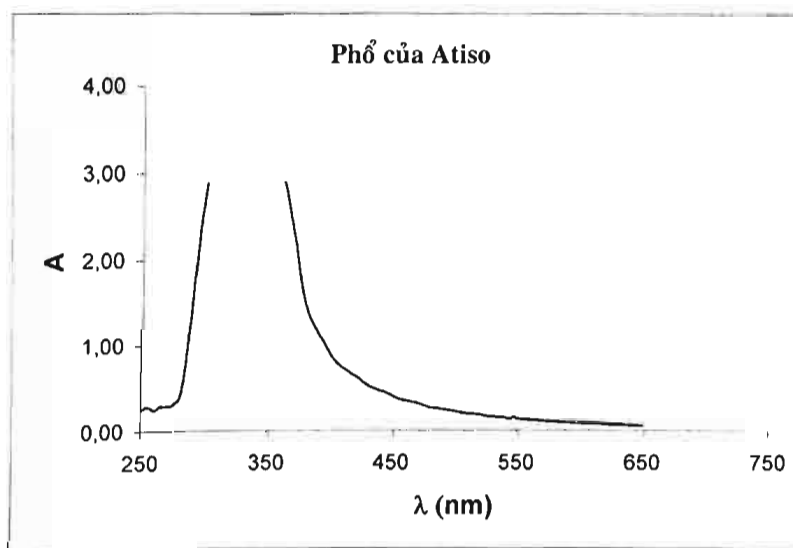
**1 : Phổ của sản phẩm oxy hóa LM bởi  $\text{KIO}_4$  có xúc tác  $\text{Mn(II)}$**

**2 : Phổ của dung dịch  $\text{KIO}_4$  + NTA + LM**

**Phụ lục 19 : Phổ hấp thu của dịch trích nấm linh chi**



**Phụ lục 20 : Phổ hấp thu của dịch trích Atiso**



**Phụ lục 21 : Kết quả xác định hàm lượng Mangan trong mẫu nấm linh chi và atisô bằng phương pháp phát xạ nguyên tử nguồn plasma ghép nối cảm ứng (ICP - AES)**

Sở Khoa học và Công nghệ  
Thành phố Hồ Chí Minh

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM  
Độc lập - Tự Do - Hạnh Phúc

TRUNG TÂM DỊCH VỤ PHÂN TÍCH THÍ NGHIỆM



02 Nguyễn Văn Thủ, Quận 1  
Thành phố Hồ Chí Minh  
ĐT: 8295087-8296113-8291744  
Fax: 84.8.8293087



## PHIẾU KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM

Số : 06092957

Kết quả này không được phép sao chép từng phần, ngoại trừ toàn bộ, nếu không được sự đồng ý bằng văn bản của Giám Đốc Trung Tâm

**KẾT QUẢ NÀY CHỈ CÓ GIÁ TRỊ CHO MẪU ĐÃ MÃ HOÁ NHƯ TRÊN**

Tên khách hàng : **MINH HIỀN**

Địa chỉ : **178 BẮC HẢI , F.6 , TB**

Tên mẫu : **NẤM LINH CHI**

Số lượng : **1**

Mô tả mẫu : **Mẫu là nấm Linh chi (Kết quả tính trên dung dịch mẫu được chuẩn bị theo yêu cầu Khách hàng : 1g mẫu chiết trong 100ml nước sôi)**

Ngày nhận mẫu : **26-9-2006**

Ngày hẹn trả khách hàng : **3-10-2006**

Thời gian lưu mẫu : **0** ngày kể từ ngày trả kết quả.

**HẾT THỜI GIAN LƯU MẪU, TRUNG TÂM DVPTTN KHÔNG CHỊU TRÁCH NHIỆM**

**VỀ VIỆC KHIẾU NẠI KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM CỦA KHÁCH HÀNG**

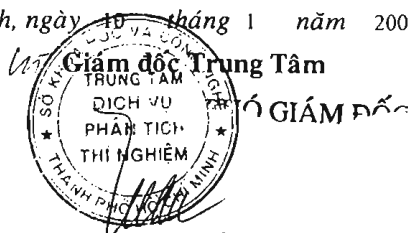
## KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM

STT	Chỉ tiêu kiểm nghiệm	Đơn vị tính	Kết quả	Phương pháp
1	Mn	mg/l	0,079 ± 0,006	Ref : EPA Method 200.7
2	Al	mg/l	0,024 ± 0,002	Ref : EPA Method 200.7

Phụ trách phòng TN

TP. Hồ Chí Minh, ngày 10 tháng 1 năm 2007

*Nguyễn Huy Dũng*



TS Đinh Công Tuấn

Sở Khoa học và Công nghệ  
Thành phố Hồ Chí Minh

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM  
Độc lập - Tự Do - Hạnh Phúc

TRUNG TÂM DỊCH VỤ PHÂN TÍCH THÍ NGHIỆM



02 Nguyễn Văn Thủ, Quận 1  
Thành phố Hồ Chí Minh  
ĐT: 8295087-8296113-8291744  
Fax: 84.8.8293087



## PHIẾU KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM

Số: 07011065

Kết quả này không được phép sao chép từng phần, ngoại trừ toàn bộ, nếu không được sự đồng ý bằng văn bản của Giám Đốc Trung Tâm

**KẾT QUẢ NÀY CHỈ CÓ GIÁ TRỊ CHO MẪU ĐÃ MÃ HOÁ NHƯ TRÊN**

Tên khách hàng : MINH HIỀN

Địa chỉ : 178 BẮC HẢI, F.6, TB

Tên mẫu : NẤM LINH CHI

Số lượng : 1

Mô tả mẫu : Mẫu là nấm linh chi (Kết quả tính trên dung dịch mẫu được chuẩn bị theo yêu cầu khách hàng : 1g mẫu chiết trong 100ml nước sôi)

Ngày nhận mẫu : 10-1-2007

Ngày hẹn trả khách hàng : 17-1-2007

Thời gian lưu mẫu : 0 ngày kể từ ngày trả kết quả.

**HẾT THỜI GIAN LƯU MẪU, TRUNG TÂM DVPTTN KHÔNG CHỊU TRÁCH NHIỆM**

**VỀ VIỆC KHIẾU NẠI KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM CỦA KHÁCH HÀNG**

## KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM

STT	Chỉ tiêu kiểm nghiệm	Đơn vị tính	Kết quả	Phương pháp
1	Fe	mg/l	0,010 ± 0,003	Ref.EPA Method 200.7

Phụ trách phòng TN

TP. Hồ Chí Minh, ngày 12 tháng 1 năm 2007

Nguyễn Huy Dũng



Giám đốc Trung Tâm  
PHÓ GIÁM ĐỐC

TS. Đinh Công Tuấn

Sở Khoa học và Công nghệ  
Thành phố Hồ Chí Minh

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM  
Độc lập - Tự Do - Hạnh Phúc

TRUNG TÂM DỊCH VỤ PHÂN TÍCH THÍ NGHIỆM



02 Nguyễn Văn Thủ, Quận 1  
Thành phố Hồ Chí Minh  
ĐT: 8295087-8296113-8291744  
Fax: 84.8.8293087



## PHIẾU KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM

Số: 06092956

Kết quả này không được phép sao chép từng phần, ngoại trừ toàn bộ, nếu không được sự đồng ý bằng văn bản của Giám Đốc Trung Tâm

KẾT QUẢ NÀY CHỈ CÓ GIÁ TRỊ CHO MẪU ĐÃ MÃ HOÁ NHƯ TRÊN

Tên khách hàng : MINH HIỀN

Địa chỉ : 178 BẮC HẢI, F.6, TB

Tên mẫu : TRÀ ASTISO

Số lượng : 1

Mô tả mẫu : Mẫu là trà Atiso (Kết quả tính trên dung dịch mẫu được chuẩn bị theo yêu cầu Khách hàng  
1g mẫu chiết trong 100ml nước sôi)

Ngày nhận mẫu : 26-9-2006

Ngày hẹn trả khách hàng : 3-10-2006

Thời gian lưu mẫu : 0 ngày kể từ ngày trả kết quả.

HẾT THỜI GIAN LƯU MẪU, TRUNG TÂM DVPTN KHÔNG CHỊU TRÁCH NHIỆM

VỀ VIỆC KHIẾU NẠI KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM CỦA KHÁCH HÀNG

## KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM

STT	Chỉ tiêu kiểm nghiệm	Đơn vị tính	Kết quả	Phương pháp
1	Mn	mg/l	0,040 ± 0,003	Ref : EPA Method 200.7
2	Al	mg/l	0,088 ± 0,007	Ref : EPA Method 200.7

Phụ trách phòng TN

TP. Hồ Chí Minh, ngày 10 tháng 1 năm 2007

*Nguyễn Huy Dũng*



Giám đốc Trung Tâm  
PHÓ GIÁM ĐỐC  
*TS Đinh Hồng Tuấn*

Sở Khoa học và Công nghệ  
Thành phố Hồ Chí Minh

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM  
Độc lập - Tự Do - Hạnh Phúc

TRUNG TÂM DỊCH VỤ PHÂN TÍCH THÍ NGHIỆM



02 Nguyễn Văn Thủ, Quận 1  
Thành phố Hồ Chí Minh  
ĐT: 8295087-8296113-8291744  
Fax: 84.8.8293087



## PHIẾU KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM

Số : 07011064

Kết quả này không được phép sao chép từng phần, ngoại trừ toàn bộ, nếu không được sự đồng ý bằng văn bản của Giám Đốc Trung Tâm

**KẾT QUẢ NÀY CHỈ CÓ GIÁ TRỊ CHO MẪU ĐÃ MÃ HOÁ NHƯ TRÊN**

Tên khách hàng : **MINH HIỀN**

Địa chỉ : **178 BẮC HẢI, F.6, TB**

Tên mẫu : **TRÀ ATISO**

Số lượng : **1**

Mô tả mẫu : **Mẫu là trà Atiso (Kết quả tính trên dung dịch mẫu được chuẩn bị theo yêu cầu khách hàng :  
1g mẫu chiết trong 100ml nước sôi)**

Ngày nhận mẫu : **10-1-2007**

Ngày hẹn trả khách hàng : **17-1-2007**

Thời gian lưu mẫu : **0** ngày kể từ ngày trả kết quả.

**HẾT THỜI GIAN LƯU MẪU, TRUNG TÂM DVPTN KHÔNG CHỊU TRÁCH NHIỆM**

**VỀ VIỆC KHIẾU NẠI KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM CỦA KHÁCH HÀNG**

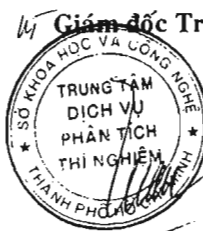
## KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM

STT	Chỉ tiêu kiểm nghiệm	Đơn vị tính	Kết quả	Phương pháp
1	Fe	mg/l	0,075 ± 0,010	Ref.EPA Method 200.7

Phụ trách phòng TN

TP. Hồ Chí Minh, ngày 12 tháng 1 năm 2007

**Nguyễn Huy Dũng**



**Giám đốc Trung Tâm**

**PHÓ GIÁM ĐỐC**

**TS. Đinh Công Tuấn**

**Phụ lục 22 : Tiêu chuẩn chất lượng nước ngầm (TCVN 5944 – 1995)**

Phạm vi áp dụng :

- Tiêu chuẩn này qui định giới hạn các thông số và nồng độ cho phép của các chất ô nhiễm trong nước ngầm.
- Tiêu chuẩn này áp dụng để đánh giá chất lượng nguồn nước ngầm để giám sát tình trạng ô nhiễm nước ngầm trong khu vực xác định.

Giá trị giới hạn :

- Danh mục các thông số, chất ô nhiễm và mức độ giới hạn cho phép của chúng trong nước ngầm được nêu trong bảng.
- Phương pháp lấy mẫu phân tích và tính toán, xác định thông số và nồng độ cụ thể được qui định trong các TCVN tương ứng.

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn
1	pH	mg/L	6.5 – 8.5
2	Màu	Pt - Co	5 – 50
3	Độ cứng	mg/L	300 – 500
4	Chất rắn tổng cộng	mg/L	750 – 1500
5	Asen	mg/L	0.05
6	Cadimi	mg/L	0.01
7	Clorua	mg/L	200 – 600
8	Chì	mg/L	0.05
9	Crom(IV)	mg/L	0.05
10	Xianua	mg/L	0.01
11	Đồng	mg/L	1.0
12	Florua	mg/L	1.0

13	Kẽm	mg/L	5.0
14	Mangan	mg/L	0.1 – 0.5
15	Nitrat	mg/L	45
16	Phenol	mg/L	0.001
17	Sắt	mg/L	1.0 – 5.0
18	Sulfua	mg/L	200 – 400
19	Thủy ngân	mg/L	0.001
20	Selen	mg/L	0.01
21	Fecalcoli	MPN/100mL	0
22	Coliform	MPN/100mL	3