

**ĐÁNH GIÁ ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ DUNG MÔI HỮU CƠ ĐẾN QUÁ TRÌNH PHÂN LY CỦA AXIT ASENIC ( $H_3AsO_4$ ), AXIT ASENƠ ( $H_3AsO_3$ )**

**Phần 2: Ảnh hưởng của dung môi axeton – nước**

*Đến tòa soạn 19 – 9 – 2014*

**Lê Tú Hải**

*Trường THPT Cù Chính Lan, Lương Sơn, Hòa Bình*

**Trần Hồng Côn**

*Trường ĐHKHTN – ĐHQG Hà Nội*

**Phạm Hồng Chuyên**

*Trường ĐHCN GTVT*

**SUMMARY**

**ESTIMATE THE EFFECT OF SOME ORGANIC SOLVENTS TO SEPARATION OF ARSENIC ACIDE ( $H_3AsO_4$ ) AND ARSENOUS ACIDE ( $H_3AsO_3$ )**

**Part 2: Effect of acetone – aqua solvent**

*In this paper, we show the results of drawing constituents distributing diagram of arsenic acide ( $H_3AsO_4$ ) and arsenous ( $H_3AsO_3$ ) depend on pH data that have taken from titration  $H_3AsO_4$  0,1M and  $H_3AsO_3$  0,1M solutions by NaOH 0,1M solution in acetone – aqua solvents. The ion strenght are fixed by NaCl 0,1M solution in the same acetone – aqua solvent of each acide solution. The pH data were measured by using automatic potential titratration system with a glass electrode. The ACD/pK<sub>a</sub> DB software was used to calculate all pK<sub>i</sub> value and all the graphs that were built on these value indicated that in all solutions at pH ≤ 8  $H_3AsO_3$  not solvent, when  $H_3AsO_4$  existed mainly in  $H_2AsO_4^-$  and  $HAsO_4^{2-}$ . Base on result, we chose the slovent with 30% acetone (vol/vol) in aqua to examine extracting inorganic As(III) from water containing inorganic As(V) by using anion exchange columns.*

**1. MỞ ĐẦU**

Trong dung môi nước có pH < 7 axit  $H_3AsO_3$  hầu như không phân ly, trong

khi đó  $H_3AsO_4$  đã phân ly gần như hoàn toàn ở nấc thứ hai [1]. Như vậy khi đi qua cột chiết trao đổi anion ở pH < 7,

As(V) vô cơ sẽ được giữ lại trên cột, còn As(III) vô cơ sẽ đi ra cùng với dung môi. Đây là cơ sở để xác định hàm lượng As(III) vô cơ bên cạnh As(V) vô cơ trong dung dịch nước. Tuy nhiên, hiệu suất tách còn phụ thuộc vào giá trị pH của dung dịch và sự tồn tại của các cấu tử do  $H_3AsO_4$  và  $H_3AsO_3$  phân ly ra. Việc lựa chọn được một hệ dung môi cùng với giá trị pH thích hợp sẽ làm tăng sự khác biệt khả năng phân ly của hai axit này, từ đó làm tăng hiệu suất tách As(III) ra khỏi mẫu khi sử dụng cột chiết trao đổi anion. Qua quá trình tìm hiểu, chúng tôi thấy số công trình nghiên cứu sự phân ly của  $H_3AsO_4$  và  $H_3AsO_3$  trong các hệ dung môi như axeton – nước... còn hạn chế, hầu như không có, chính vì vậy trong nghiên cứu này chúng tôi đã tiến hành thực nghiệm để đánh giá khả năng tách As(III) vô cơ khi sử dụng hệ dung môi axeton – nước.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 1. Hóa chất dụng cụ

- Các hóa chất đều là hóa chất tinh khiết bao gồm: oxit  $As_2O_5$ ,  $As_2O_3$ , NaOH rắn, NaCl tinh thể, axeton do hãng Sigma – Aldrich cung cấp.

- Máy chuẩn độ điện thế đo pH tự động và dung dịch chuẩn pH = 4; 7; 10 của hãng HANNA (Nhật); máy điều nhiệt, cốc Teflon loại 250ml, bình chứa khí nitơ và bộ dây dẫn khí.

- Nước cất dùng để pha chế các dung dịch được chuẩn bị từ nước cất hai lần đã chạy qua máy đề ion hóa, trước khi dùng pha chế các dung dịch được sục

khí nitơ khoảng 15 – 20 phút.

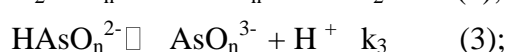
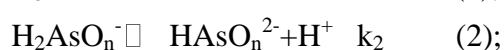
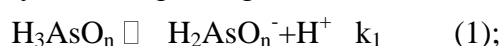
### 2. Pha chế dung dịch

- Các thí nghiệm được tiến hành trong tủ hút có trang bị hệ thống sục khí, nhiệt độ trong phòng được cố định ở  $25^{\circ}C$  bởi hệ thống máy điều hòa không khí. Trước khi tiến hành các thí nghiệm, quạt hút khí được bật khoảng 15 phút để đẩy toàn bộ khí trong tủ hút ra ngoài, đồng thời van khí nitơ được mở trong suốt quá trình thực nghiệm. Các dung dịch được đặt trong máy điều nhiệt sao cho nhiệt độ luôn ổn định ở  $25^{\circ}C$ .

- Các dung dịch axeton – nước có tỉ lệ khác nhau được chuẩn bị bằng cách hòa tan axeton vào nước cất được chuẩn bị ở trên. Các dung dịch này sẽ được dùng để pha chế các dung dịch  $H_3AsO_4$  0,1M;  $H_3AsO_3$  0,1M và NaOH 0,1M. Độ chuẩn của dung dịch As(III) được xác định lại bằng phương pháp bromat với chỉ thị metyl da cam trong môi trường HCl 6M, dung dịch As(V) được khử về As(III) bằng dung dịch KI 2% trên bếp đun cách thủy khoảng 60 phút trước khi xác định lại nồng độ. Để cố định lực ion của các dung dịch, chúng tôi thêm vào tất cả các dung dịch lượng NaCl sao cho nồng độ cuối cùng là 0,1M.

### 3. Phương pháp xây dựng giản đồ phân bố các cấu tử theo giá trị độ pH

Trong dung dịch, các axit khảo sát phân ly theo các phương trình sau:



Với  $n = 3$  ( $H_3AsO_3$ ) hoặc  $n = 4$  ( $H_3AsO_4$ ),  $k_i$  ( $i=1,2,3$ ) là các hằng số phân ly các nấc. Như vậy trong dung dịch sẽ tồn tại các cấu tử  $H_3AsO_n$ ,  $H_2AsO_n^-$ ,  $HAsO_n^{2-}$ ,  $AsO_n^{3-}$ ; phần trăm phân ly ( $\alpha\%$ ) của các cấu tử được tính theo các công thức sau [2]:

$$\alpha_{H_3AsO_n} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + k_1[H^+]^2 + k_1k_2[H^+] + k_1k_2k_3} \quad (5);$$

$$\alpha_{H_2AsO_n^-} = \frac{k_1[H^+]^2}{[H^+]^3 + k_1[H^+]^2 + k_1k_2[H^+] + k_1k_2k_3} \quad (6);$$

$$\alpha_{HAsO_n^{2-}} = \frac{k_1k_2[H^+]}{[H^+]^3 + k_1[H^+]^2 + k_1k_2[H^+] + k_1k_2k_3} \quad (7);$$

$$\alpha_{AsO_n^{3-}} = \frac{k_1k_2k_3}{[H^+]^3 + k_1[H^+]^2 + k_1k_2[H^+] + k_1k_2k_3} \quad (8).$$

Các giá trị  $k_i$  theo các phương trình phân ly (1), (2), (3) được chúng tôi tính toán bằng phần mềm ACD/pK<sub>a</sub> DB 12.0 [3,4] với dữ liệu đầu vào là các giá trị pH và thể tích dung dịch NaOH 0,1M tương

ứng khi thực hiện chuẩn độ các dung dịch  $H_3AsO_n$  0,1M ở các dung môi khác nhau. Đường cong chuẩn độ và giản đồ phân bố các cấu tử theo pH được chúng tôi xây dựng trên phần mềm Excel dựa vào các phương trình (5), (6), (7), (8).

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

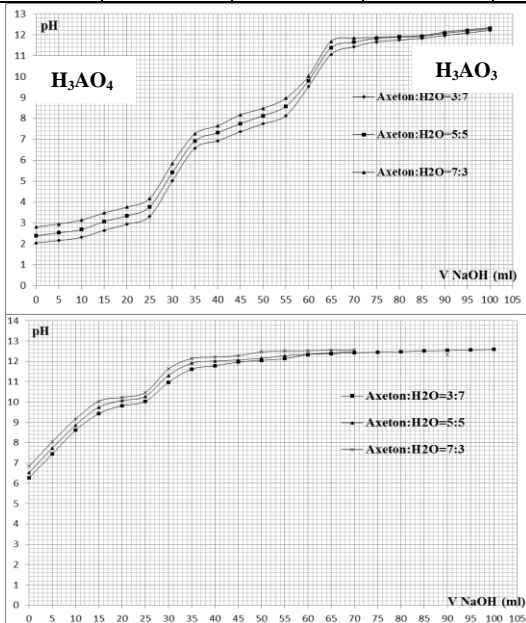
#### 1. Xác định hằng số phân ly trong các hệ dung môi

Thí nghiệm chuẩn độ các dung dịch  $H_3AsO_n$  được chúng tôi thực hiện bằng máy chuẩn độ tự động với điện cực thủy tinh, trước khi chuẩn độ điện cực được rửa sạch bằng nước cất và chuẩn lại bằng các dung dịch pH chuẩn, máy khuấy được bật trong suốt quá trình chuẩn độ. Chương trình chuẩn độ được cài đặt với các thông số: thể tích dung dịch  $H_3AsO_n$  30ml; thể tích NaOH 0,1M mỗi lần cho vào 0,5ml; thời gian ổn định pH 20 giây. Kết quả chuẩn độ được chúng tôi ghi lại trong bảng 1, đường cong chuẩn độ được mô tả ở hình 1.

*Bảng 1. Giá trị pH của các dung dịch tại các điểm chuẩn độ*

$V_{NaOH}$ (ml)	pH của dung dịch $H_3AsO_4$ trong axeton (% ml/ml)				pH của dung dịch $H_3AsO_3$ trong axeton (% ml/ml)			
	0 %	30%	50%	70%	0%	30%	50%	70%
0	1,67	2,05	2,39	2,81	5,86	6,28	6,53	6,84
5	1,81	2,16	2,53	2,95	7,13	7,45	7,74	8,05
10	1,95	2,31	2,68	3,14	8,31	8,61	8,86	9,16
15	2,23	2,65	3,07	3,48	9,20	9,58	9,75	10,04
20	2,52	2,94	3,34	3,76	9,63	9,82	10,07	10,23
25	2,86	3,31	3,77	4,17	9,84	10,03	10,28	10,47
30	4,60	5,01	5,41	5,83	10,65	10,97	11,31	11,63
35	6,18	6,58	6,92	7,26	11,43	11,62	11,91	12,14

40	6,64	6,93	7,31	7,64	11,64	11,78	12,02	12,21
45	6,96	7,36	7,75	8,17	11,76	11,96	12,07	12,28
50	7,35	7,74	8,13	8,48	11,91	12,05	12,15	12,47
55	7,76	8,13	8,58	8,96	12,07	12,13	12,28	12,51
60	9,23	9,51	9,79	10,02	12,22	12,34	12,35	12,53
65	10,72	11,06	11,38	11,68	12,32	12,37	12,45	12,55
70	11,14	11,42	11,64	11,84	12,40	12,43	12,48	12,56
75	11,42	11,66	11,83	11,87	12,46	12,45	-	-
80	11,57	11,74	11,89	11,91	12,50	12,48	-	-
85	11,76	11,83	11,92	11,96	12,54	12,51	-	-
90	11,87	11,96	12,07	12,13	12,57	12,54	-	-
95	11,92	12,08	12,18	12,24	12,60	12,56	-	-
100	12,07	12,21	12,29	12,33	12,63	12,59	-	-



Hình 1. Đường cong chuẩn độ của  $H_3AsO_n$  0,1M bằng NaOH 0,1M trong dung môi axeton – nước

Dựa vào hình 1 có thể thấy đường cong chuẩn độ của axit  $H_3AsO_4$  có 2 bước nhảy pH rõ nét, chứng tỏ các hằng số phân ly khác biệt nhau. Trong khi đó, axit  $H_3AsO_3$  chỉ có một bước nhảy pH rõ nét, chứng tỏ  $H_3AsO_3$  hầu như chỉ phân ly ở nấc thứ nhất. Điều này chứng

tôi giải thích là do axit  $H_3AsO_3$  là một axit quá yếu. Qua đồ thị hình 1 cũng cho thấy, khi lượng axeton tăng thì khả năng phân ly của cả hai axit đều giảm, thể hiện là các đường cong được dịch chuyển lên cao hơn, tức là khi lượng NaOH cho vào như nhau nhưng lượng axeton tăng thì giá trị pH đo được cũng tăng. Các giá trị  $k_i$  chúng tôi dùng phần mềm ACD/pK<sub>a</sub> DB tính được ở bảng 2 cũng cho thấy các giá trị  $k_2$ ,  $k_3$  của  $H_3AsO_3$  gần bằng nhau.

Mặt khác, chúng tôi cho rằng khi lượng axeton cao thì hằng số điện môi của dung dịch giảm, nguyên do là axeton là một chất phân cực yếu hơn nước rất nhiều, độ phân cực của dung môi sẽ tỉ lệ thuận với hàm lượng axeton có trong dung dịch. Chính vì vậy, khả năng phân ly ra ion  $H^+$  của các axit cũng bị giảm khi lượng axeton tăng, từ đó giá trị pH của các dung dịch sẽ tăng lên. Tuy nhiên, khi lượng NaOH cho vào tăng lên thì độ pH chỉ tăng đến một giới hạn nhất

định rồi tăng không đáng kể, trên hình 1 cũng thấy rõ điểm cuối của các đường cong chuẩn độ đều chụm lại. Chúng tôi cho rằng đó là khi lượng axit đã phản

ứng hết, giá trị pH của dung dịch phần lớn phụ thuộc vào lượng NaOH cho vào, đây là một bazơ phân ly mạnh gần như không phụ thuộc vào lượng axeton.

Bảng 2. Hằng số phân li ( $k_i$ ) các nấc trong các hệ dung môi

Hằng số phân ly	$H_3AsO_4$ trong $H_2O$ đã biết	$H_3AsO_4$ trong axeton – nước (ml/ml) tính được				$H_3AsO_3$ trong $H_2O$ đã biết	$H_3AsO_3$ trong axeton – nước (ml/ml) tính được			
		0%	30%	50%	70%		0%	30%	50%	70%
$pk_1$	2,20	2,23	2,65	3,07	3,48	9,22	9,20	9,58	9,75	10,04
$pk_2$	6,97	6,96	7,36	7,75	8,17	12,13	11,76	11,96	12,07	12,28
$pk_3$	11,53	11,42	11,66	11,83	11,87	13,40	12,46	12,48	12,28	12,53

Đối chiếu kết quả tính các giá trị  $pk_i$  trong bảng 2, chúng tôi thấy hầu hết các giá trị  $pk_i$  tính theo phần mềm ACD/pK<sub>a</sub> DB có sai lệch không nhiều với kết quả trong các tài liệu đã công bố [1], ngoại trừ giá trị  $pk_3$  của  $H_3AsO_3$  tính được có sai số đáng kể, chúng tôi cho rằng nguyên nhân gây sai số do  $H_3AsO_3$  là một axit hầu như không phân ly ở nấc thứ 3 trong dung môi khảo sát. Do đó kết quả tính được hoàn toàn tin cậy, chúng tôi dùng các kết quả này để xây dựng giản đồ phân bố của các cấu tử theo pH.

## 2. Giản đồ phân bố các cấu tử theo pH

Căn cứ vào các giá trị  $k_i$  trong bảng 2, chúng tôi xây dựng giản đồ phân bố các cấu tử của  $H_3AsO_n$  trong các dung dịch theo giá trị pH đo được bằng phần mềm Excel thể hiện qua hình 2.

Qua hình 2 có thể thấy rõ khi dung dịch có  $pH \geq 7$  thì  $H_3AsO_3$  mới bắt đầu phân ly, trong khi  $H_3AsO_4$  đã phân ly đến nấc thứ 2. Các đường biểu diễn trên hình 2 cũng cho thấy, khi hàm lượng axeton tăng thì giá trị pH để  $H_3AsO_3$  bắt đầu

phân ly cũng tăng theo, sự khác biệt các giá trị pH không lớn. Như vậy, khi dung dịch có  $pH \leq 8$  thì  $H_3AsO_3$  tồn tại hầu như ở dạng phân tử trung hòa còn  $H_3AsO_4$  tồn tại ở hai dạng  $H_2AsO_4^-$  và  $HAsO_4^{2-}$ . Chính vì vậy, nếu điều chỉnh pH của dung dịch nằm trong giới hạn  $pH \leq 8$  thì có thể tách riêng As(III) vô cơ ra khỏi As(V) vô cơ bằng phương pháp trao đổi anion, As(V) sẽ được giữ lại trên cột còn As(III) sẽ đi ra cùng với dung môi. Tuy nhiên giá trị pH thấp quá hoặc cao quá sẽ làm cho vật liệu trao đổi anion bị hòa tan, mất tác dụng. Căn cứ vào kết quả biểu diễn trên hình 2, chúng tôi nhận thấy các giá trị  $k_i$  của  $H_3AsO_3$  chuyển dịch dần về phía pH cao hơn khi sử dụng hệ dung môi có hàm lượng axeton tăng dần, điều này hoàn toàn phù hợp với giải thích của chúng tôi trong mục 1. Như vậy khi sử dụng hệ axeton – nước, quá trình tách As(III) vô cơ ra khỏi dung dịch có chứa As(V) vô cơ sẽ thuận lợi hơn là chỉ sử dụng dung môi có nước. Tham khảo tài liệu cho thấy các mẫu nước ngầm và nước mặt thường

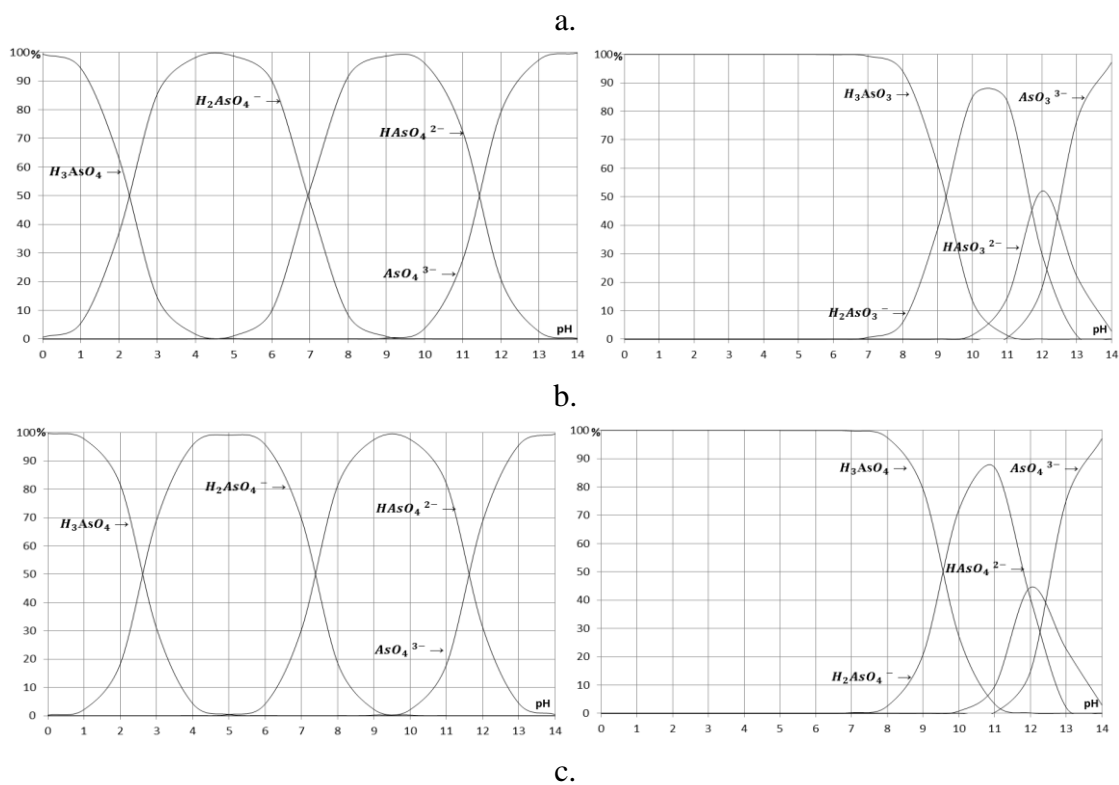
có giá trị pH nằm trong khoảng 6 – 8 [6], đồng thời căn cứ vào kết quả khảo sát, chúng tôi chọn dung dịch có chứa 30% axeton để tiến hành thực nghiệm tách As(III) vô cơ sử dụng cột trao đổi anion.

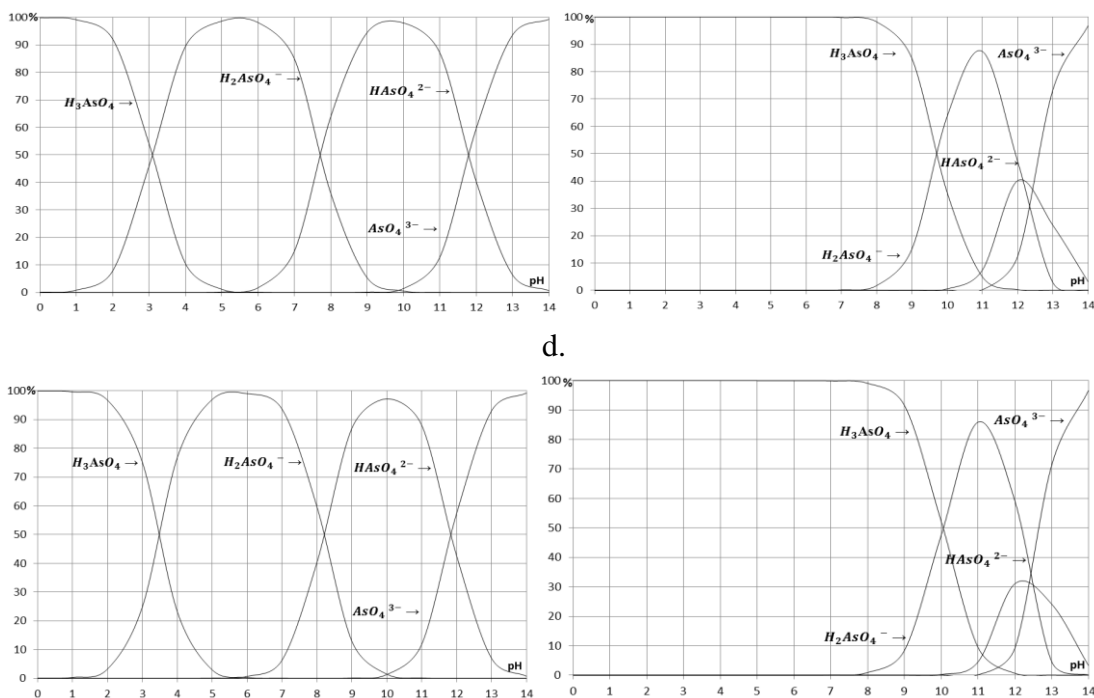
#### 4. KẾT LUẬN

Qua các thí nghiệm, chúng tôi đã tính được các hằng số phân ly biểu kiến của các axit  $H_3AsO_4$ ,  $H_3AsO_3$  trong các dung dịch axeton – nước ở các tỉ lệ khác nhau thông qua giá trị pH thu được từ việc chuẩn độ các dung dịch axit đó bằng dung dịch NaOH. So sánh với các giá trị đã biết đối với dung dịch chỉ có

nước cho sai số không đáng kể, kết quả hoàn toàn tin cậy để xây dựng giản đồ phân bố của các cấu tử.

Dựa vào giản đồ phân bố các cấu tử của các axit  $H_3AsO_4$  và  $H_3AsO_3$  theo pH trong hệ dung môi axeton – nước, chúng tôi nhận thấy giá trị các hằng số phân ly biểu kiến chuyển dịch dần về phía pH cao hơn, khoảng cách pH được mở rộng, pH bắt đầu phân ly của As(III) chuyển dịch về phía pH cao hơn phù hợp để tiến hành làm thực nghiệm tách As(III) vô cơ ra khỏi dung dịch nước có chứa As(V) vô cơ bằng phương pháp trao đổi anion.





Hình 2. Biểu đồ phân bố các cấu tử của dung dịch  $H_3AsO_n$  trong hệ axeton – nước  
a. Trong axeton 0%; b. Trong axeton 30%; c. Trong axeton 50%; d. Trong axeton 70%

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Speciation of Arsenic. *Handbook of Elemental Speciation II*. (2005) John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-470-85598-3.
2. Nguyễn Tinh Dung (2008). *Hóa học phân tích – Cân bằng ion trong dung dịch*. Nhà xuất bản Giáo dục.
3. Selma Spirtovic - Halilovic and Davorka Završnik (2010). *Computer programs for calculating pKa: a comparative study for 3-(3-(2-nitrophenyl)prop-2-enyl)-2H-1-benzopyran-2-one*. J. Serb. Chem. Soc. 75 (2) 243–248.
4. ACD/Labs, *Advanced Chemistry Development Inc.*, 90 Adelaide Street, West Toronto, Ontario, M5H3V9, Canada (<http://www.acdlabs.com/ilab/>).
5. *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước sinh hoạt*. QCVN 02: 2009/BYT