

ĐỊNH LƯỢNG V^{5+} BẰNG PHƯƠNG PHÁP UV-VIS TRÊN NỀN 2-(5-BROMO-2-PYRIDYLAZO)-5-(DIETHYLAMINO) PHENOL

Đến tòa soạn 10-03-2021

Trần Duy Hải, Trần Anh Khoa, Phan Đình Tuấn

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP. HCM

Lê Minh Viễn

Trường Đại học Bách Khoa- ĐHQG TP. HCM

SUMMARY

Spectrophotometric analysis for Vanadium (V) ion (V^{5+}) determination with -(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol (PADAP) ligand was conducted in this study. PADAP exhibits a good selectivity for chelating formation with V^{5+} , resulting in complex compound with the maximum wave absorbance at ~ 580 nm. pH of solution significantly affects to position as well as intensity of absorbance peak of V^{5+} -PADAP complex. At obtained optimal pH value, relation between peak intensity and V^{5+} concentration in range from 150 to 1300 $\mu\text{g/l}$ is in good linearity, revealing out the limit of detection (LOD) to be 199 $\mu\text{g/l}$. Vanadium compounds in titania slag were recovered and oxidized to V^{5+} using aqua regia for both the spectrophotometric and ICP-AES analyses. The V^{5+} concentration in the recovered solution from the spectrophotometric method applying PADAP was lower 6.4% than that from the ICP-AES method. Equilibrium V_2O_5 content in titania slag sample was calculated to be 0.37 %w.

Keywords: Vanadium determination, titania slag, UV-Vis.

1. GIỚI THIỆU

Vanadi thường tồn tại trong các nguồn nguyên liệu titan với hàm lượng biến đổi trong khoảng rộng lên đến vài phần trăm [1]. Sự tồn tại của Vanadi ảnh hưởng không tốt đến chất lượng của sản phẩm chế biến quặng do các hợp chất Vanadi có màu từ vàng đến đỏ cam. Việc định lượng Vanadi, do đó, là điều cần thiết để đánh giá chất lượng của sản phẩm chế biến titan từ các nguồn khác nhau, đặc biệt là bột màu TiO_2 . Quy trình phân tích hàm lượng Vanadi càng trở nên khó khăn hơn đối với nguồn nguyên liệu titan có thành phần phức tạp. Là một sản phẩm phụ sinh ra trong quá trình luyện sắt từ ilmenite, xỉ titan chứa trong nó V_2O_5 dưới dạng dung dịch rắn với hàm lượng biến đổi trong khoảng rộng. Vì thế, việc định lượng V_2O_5 cần phải được thực hiện thường xuyên, nhanh chóng khi sử dụng xỉ titan làm nguyên liệu cho

quy trình luyện titan.

Hillebrand đề xuất phương pháp chuẩn độ để xác định hàm lượng Vanadi trong các loại đá Silicate và Cacbonate vào 1919 [2] và được Thornton [3] áp dụng thành công trên quặng rutile. Tuy nhiên, phương pháp chuẩn độ tồn tại nhiều hạn chế trong phân tích định lượng, đặc biệt với nồng độ thấp [4]. Kết quả thực nghiệm của A. Weissler cho thấy rằng phương pháp quang phổ cho khả năng phân tích định lượng đồng thời Titan, Vanadi và Molipden ở ngưỡng 20 mg/L [5]. So với các phương pháp phân tích phổ hiện đại như phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), quang phổ phát xạ plasma (ICP), sắc ký khí (GC) hay sắc ký lỏng (LC), phương pháp quang phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến UV-Vis có chi phí thiết bị, vận hành thấp hơn nhưng vẫn đáp ứng được độ nhạy (1 – 10 ppm), độ tin cậy cho phép đo Vanadi [6]. Bất

cập lớn của phương pháp UV-vis này là sự ảnh hưởng của tạp chất trong mẫu đến cường độ hấp thụ của hợp chất/phức chất Vanadi. Các chất tạo phức chọn lọc với nguyên tố Vanadi ở các mức oxi hóa khác nhau đã và đang được các nhà khoa học quan tâm, nhằm nâng cao độ nhạy, độ chọn lọc, độ đúng và độ lặp của phép đo [6].

Hợp chất 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol (PADAP) được biết đến là một chất tạo phức chọn lọc với nhiều ion kim loại ở những điều kiện khác nhau [7]. Do đó trong nghiên cứu này, 5-Br-PADAP được dùng để tạo phức với V^{5+} nhằm xác định hàm lượng ion này trong dung dịch bằng phương pháp hấp thụ ánh sáng. Kết quả nghiên cứu được ứng dụng trong việc xác định hàm lượng Vanadi trong mẫu xỉ titan.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này thuộc nhóm hóa chất phân tích (Trung Quốc) như $TiCl_4$ (> 99%), $FeCl_3$ (96%), dung dịch EDTA- Na_2 2.0 M, 5-Br-PADAP (> 99,7%), NH_4VO_3 (99%), H_2SO_4 (98%), HNO_3 (68%), HCl (36%) và C_2H_5OH (99,7%). Nước cất hai lần được sử dụng để pha chế cho tất cả các dung dịch. Khí N_2 (>99,5%) được mua từ nhà máy Hóa chất Đồng Nai. Xi titan do công ty TNHH Tấn Phát (Quy Nhơn, Bình Định) cung cấp.

Máy UV-Vis, model Yoke UV1800 (Trung Quốc), được sử dụng để đo độ hấp thụ ánh sáng của mẫu với cuvet thạch anh (1 cm). Quá trình tạo phức được thực hiện trong tủ kín (closed box) được trơ hóa bằng N_2 . ICP-AES (model ARCOS, Đức) được sử dụng để phân tích hàm lượng V^{5+} trong dung dịch.

2.2. Quy trình thực nghiệm

Chuẩn bị dung dịch nền: Hòa tan 0,50 g 5-Br-PADAP trong 500 ml dung dịch rượu etylic (20% thể tích rượu - 80% thể tích nước) để tạo thành dung dịch nền gốc. Lấy 10 ml dung dịch nền gốc pha loãng với dung dịch rượu trên để thu được 1,0 lít các dung dịch nền 5-Br-PADAP có nồng độ 10 mg/l. pH của dung dịch nền được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 1,0

M nhằm xác định giá trị pH tối ưu. Dung dịch nền gốc được làm mới sau 3 ngày, dung dịch nền được làm mới mỗi ngày.

Chuẩn bị dung dịch chuẩn V^{5+} : Cân 0,459 g NH_4VO_3 và hòa tan vào 1,0 lít nước cất hai lần để tạo thành dung dịch V^{5+} gốc có nồng độ 200 mg/L. pH của dung dịch này được chỉnh về giá trị tối ưu. Các dung dịch chuẩn V^{5+} với các nồng độ: 150, 200, 300, 500, 700, 900, 1100 và 1300 $\mu g/l$, ký hiệu từ C1 đến C8, được tạo thành bằng cách pha loãng 150, 200, 300, 500, 700, 900, 1100 và 1300 μl dung dịch V^{5+} gốc với 200 ml dung dịch nền. Dung dịch C6 được chọn làm mẫu chuẩn để xác định bước sóng hấp thụ lớn nhất (λ_{max}) của phức.

Dung dịch chuẩn V^{5+} có chứa Ti^{4+} và Fe^{3+} : Lấy 1,0 ml dung dịch EDTA- Na_2 2M cho vào 200 ml dung dịch đo V^{5+} (C6) có nồng độ 900 $\mu gV^{5+}/l$ trên nền PADAP. Cho tiếp 500 μl $TiCl_4$ và 0,02 g $FeCl_3$ vào hỗn hợp, lắc đều.

Phân tích hàm lượng Vanadi trong xỉ titan: Cho 10,0 g bột mẫu xỉ titan vào 30 ml dung dịch nước cường toan (hỗn hợp HNO_3/HCl với tỉ lệ thể tích 1:3) trong một cốc thủy tinh (250 mL). Hỗn hợp được đun nóng đến khi gần khô. Quá trình này được thực hiện 2 lần. Hòa tan phần rắn thu được bằng 100 ml nước cất, tiến hành lọc ở áp suất khí quyển, rửa 4 lần bằng nước cất. Dung dịch sau khi lọc được pha loãng thành 1,0 lít và chỉnh về pH 1,5 và được gọi là dung dịch mẫu. Lấy 5,0 ml dung dịch mẫu pha vào 200 ml dung dịch nền và cho thêm 1,0 ml dung dịch EDTA- Na_2 2M để đo độ hấp thụ ánh sáng ở bước sóng λ_{max} . Hàm lượng V^{5+} trong dịch mẫu cũng được xác định bằng phương pháp ICP-AES theo tiêu chuẩn EPA Method 200.7.

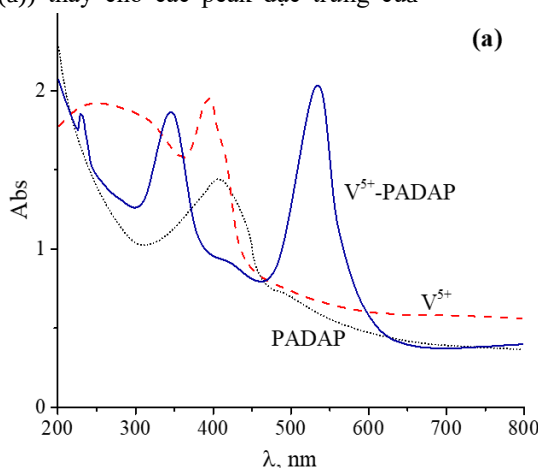
Các mẫu chứa phức V^{5+} -PADAP được đo trong khoảng thời gian từ phút thứ 5 đến phút thứ 10 kể từ khi phức được hình thành.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

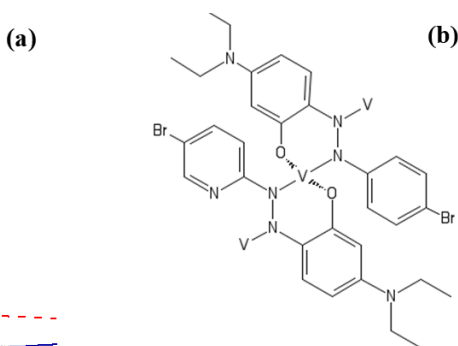
3.1. Mô tả đặc tính hấp thụ ánh sáng

Sự khác biệt về khả năng hấp thụ bức xạ của các dung dịch được thực nghiệm trên: dung dịch V^{5+} (900 $\mu g/l$), dung dịch nền M10 và dung dịch chứa 900 $\mu g V^{5+}/l$ và kết quả

được thể hiện như trên Hình 1(a). Phổ UV-Vis của PADAP xuất hiện peak ở bước sóng 413 nm do có sự đóng góp của quá trình chuyển trạng thái liên kết π sang π^* [8] trong cấu trúc PADAP. Kết quả tương tự cũng đã được xác định bởi S. Oszałdowski và cộng sự [9]. Đối với dung dịch V^{5+} , sự hấp thụ mạnh nhất diễn ra ở 397 nm. Tuy nhiên, V^{5+} trong PADAP đã hình thành phức V^{5+} -PADAP và dẫn đến sự biến đổi bước sóng hấp thụ cực đại trong phổ UV-Vis. Các peak xuất hiện ở 234, 352 và 540 nm trong phổ UV-Vis của phức V^{5+} -PADAP (Hình 1(a)) thay cho các peak đặc trưng của



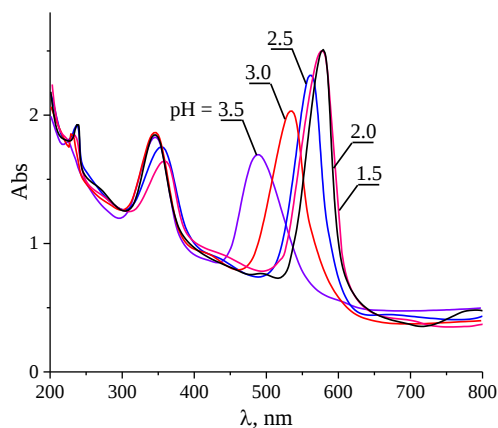
dung dịch V^{5+} và PADAP riêng lẻ. PADAP có khả năng tạo liên kết với ion hóa trị II [10] và hình thành liên kết phối trí giữa oxi trong PADAP với ion kim loại (Hình 1(b)). Liên kết phối trí $V \cdots O$ có thể hấp thụ ánh sáng có bước sóng dài hơn [11] và xuất hiện peak ở 540 nm. Nghiên cứu của R. P. Brooker và cộng sự [11] cho thấy phức của Vanadi có bước sóng hấp thụ thấp khi Vanadi có hóa trị thấp. Do đó, sự tồn tại của các peak ở 234 và 352 nm chứng tỏ V^{5+} đã tạo thành nhiều dạng phức hợp với PADAP.



Hình 1. a) Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch V^{5+} (900 $\mu\text{g/l}$), dung dịch nền M10 và dung dịch V^{5+} (900 $\mu\text{g/l}$), pH = 3, b) cấu trúc phức V^{5+} -PADAP

3.2. Ảnh hưởng của pH

Ion Vanadi trong dung dịch có các trạng thái hóa trị và cường độ ion hóa khác nhau ở các pH khác nhau [12] nên sẽ ảnh hưởng đến sự hình thành các hợp chất phức với PADAP. Hình 2 thể hiện phổ hấp thụ UV-Vis của phức V^{5+} -PADAP trong dung dịch ở các pH khác nhau. Peak hấp thụ đặc trưng có cường độ lớn dần và dịch chuyển về phía bước sóng dài khi pH thấp và gần như không đổi với pH = 1,5 và pH = 2,0. Ở pH < 2,0, V^{5+} tồn tại dạng V^{3+} -(OH)₂ nhưng với pH lớn hơn, V^{5+} có xu hướng chuyển về mức oxi hóa thấp hơn [11,12] dẫn đến sự khác biệt về khả năng hấp thụ màu của phức chất. Để có sự ổn định của phức hợp V^{5+} trong PADAP, các thí nghiệm tiếp theo sẽ được tiến hành ở pH = 1,5.

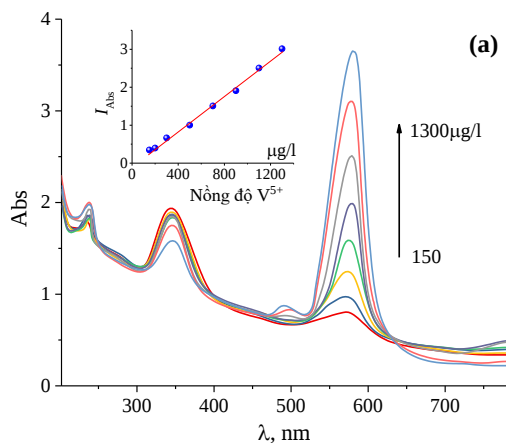


Hình 2. Phổ hấp thụ UV-Vis của phức V^{5+} -PADAP ở các pH khác nhau. Nồng độ V^{5+} : 900 $\mu\text{g/l}$

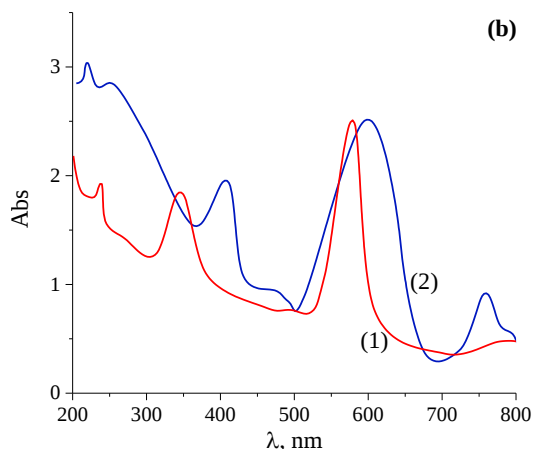
3.3. Lập đường chuẩn V^{5+}

Phổ hấp thụ UV-Vis của V^{5+} -PADAP với các nồng độ V^{5+} khác nhau từ 150 đến 1300 $\mu\text{g/l}$

(pH = 1,5) được thể hiện trên Hình 3(a). Kết quả cho thấy cường độ peak hấp thụ ở bước sóng khoảng 580 nm tăng theo nồng độ của V^{5+} , nhưng ngược lại đối với peak tại ~242 và ~347 nm. Cường độ peak hấp thụ tại ~580 nm tăng tuyến tính với nồng độ V^{5+} như được thể hiện trên Hình 3(a) (hình được chèn). Đường tuyến tính này có phương trình $I_{Abs} = 0,0023C_{V^{5+}} (\mu g/l) - 0,0699$ ($R^2 =$



0,9953). Do đó, peak hấp thụ bức xạ tại 580 nm khả dụng để định lượng V^{5+} . Theo tiêu chí 3σ [13], giới hạn phát hiện (LOD) của phép đo được xác định theo công thức $\frac{3,3S_D}{b}$, trong đó S_D là độ lệch chuẩn của tung độ góc và b là hệ số góc của đường chuẩn. Với 8 nồng độ khác nhau của V^{5+} được thực nghiệm, giá trị LOD thu được bằng 199 $\mu g/l$.



Hình 3. (a) Phổ UV-Vis của các dung dịch chuẩn V^{5+} và (b) ảnh hưởng Ti^{4+} , Fe^{3+} đến phổ UV-Vis của V^{5+} -PADAP (900 $\mu g V^{5+}/l$, pH = 1,5)

Sai lệch và khả năng tái lập của của phép đo được đánh giá dựa trên cường độ peak thu được ở ~580 nm từ 10 lần thử nghiệm lặp với dung dịch chuẩn chứa 900 $\mu g V^{5+}/l$. Độ sai lệch lớn nhất là 2.6% và độ độ lặp tương đối bằng 3,4%. Kết quả này thể hiện khả năng ứng dụng cao của phương pháp đo khi so sánh với phương pháp ICP-AES cho phép phân tích V^{5+} (sai lệch 2.8%) [14].

3.4. Ảnh hưởng của Ti^{4+} và Fe^{3+}

Các ion kim loại khác cùng tồn tại với V^{5+} có thể gây nhiễu lên khả năng hấp thụ màu của V^{5+} -PADAP do chúng cũng có khả năng tạo phức với PADAP [15]. Trong nghiên cứu này, Ti^{4+} và Fe^{3+} được chọn làm tác nhân gây nhiễu điển hình cho phép định lượng V^{5+} bằng phương pháp UV-Vis do Vanadi thường tồn tại trong các nguồn nguyên liệu titan và sắt. Mặc dù Ti^{4+} và Fe^{3+} được che bởi EDTA- Na_2 nhưng cũng thể hiện sự ảnh hưởng của chúng lên phổ UV-Vis (Hình 3(b)) của V^{5+} -PADAP. Peak hấp thụ ánh sáng của phức hợp V^{5+} -PADAP chuyển dịch một chút sang bước sóng dài hơn

và chân peak được mở rộng. Tuy nhiên, peak đặc trưng này vẫn chồng lấp lên các peak còn lại và cường độ của peak gần như không đổi.

3.5. Ứng dụng phân tích hàm lượng Vanadi trong xỉ titan

Mẫu xỉ titan được thu thập từ 200 kg nguyên liệu xỉ titan theo tiêu chuẩn ASTM D75 để định lượng V_2O_5 . Vanadi trong xỉ titan được thu hồi và chuyển thành V^{5+} bằng nước cường toan. Hàm lượng V^{5+} sau khi thu hồi có nồng độ bằng 815 và 763 $\mu g/l$ tương ứng theo phương pháp ICP-AES (EPA Method 200.7) và phương pháp UV-Vis ở 580 nm. Nếu xem ICP-AES là phương pháp chính xác thì phương pháp UV-Vis có sai lệch -6,4%. Hàm lượng V_2O_5 trong mẫu xỉ titan theo đó bằng 0,37%. Thành phần phức tạp trong mẫu xỉ titan được cho là nguyên nhân dẫn đến sai số. Tuy nhiên với mức sai lệch nhỏ so với kết quả ICP-AES, phương pháp UV-Vis thể hiện khả năng áp dụng cao trong việc định lượng Vanadi trong các mẫu vật với chi phí thấp và thời gian phân tích ngắn.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp đo hấp thụ sóng đã được thử nghiệm nhằm xác định hàm lượng V^{5+} trên nền PADAP. Sự hình thành phức hợp V^{5+} -PADAP đã tạo nên peak hấp thụ ánh sáng đặc trưng với bước sóng dài hơn so với bước sóng của các peak từ các dung dịch V^{5+} và PADAP riêng lẻ. Peak đặc trưng này chuyển dịch về phía bước sóng dài hơn và cường độ hấp thụ mạnh hơn khi giảm pH từ 3,5 xuống 2,0 và tiến đến ổn định ở pH = 1,5. Ti^{4+} và Fe^{3+} có ảnh hưởng đến phổ hấp thụ UV-Vis của V^{5+} -PADAP, tuy nhiên, peak đặc trưng có cường độ gần như không đổi và có độ phân lập cao. Cường độ của peak đặc trưng ở ~580 nm (pH = 1,5) tăng tuyến tính với nồng độ V^{5+} ($R^2 = 0,9953$) trong khoảng 150-1300 $\mu g/l$. Giới hạn phát hiện của phép đo bằng 199 $\mu g/l$ theo tiêu chí 3 σ . Hàm lượng V_2O_5 trong mẫu xỉ titan cũng được xác định bằng 0,37% và sai lệch 6,4% theo phương pháp phân tích ICP-AES. Mặc dù hàm lượng V^{5+} có thể được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên nền PADAP nhưng thao tác cần phải được tối ưu và cần được đánh giá trên một số loại mẫu rắn khác, đặc biệt với mẫu có hàm lượng Vanadi thấp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C. Xu, Y. Zhang, T. Liu and J. Huang, "Characterization and pre-concentration of low-grade Vanadium-Titanium Magnetite ore," *Minerals*, vol. 7, no. 8 (2017). DOI: 10.3390/min7080137.
- [2]. W.F. Hillebrand, "The analysis of silicate and carbonate rocks," U.S. Geological Survey (1919)
- [3]. W. M. Thornton, "Titanium, with special reference to the analysis of titaniferous substances," *Am. Chem. Soc. Mon. Ser.* (1927) 262 p.
- [4]. Peter McPherson, "Practical Volumetric Analysis," Royal Society of Chemistry, 2014.
- [5]. A. Weissler, "Simultaneous spectrophotometric determination of Titanium, Vanadium, and Molybdenum," *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 17, no. 11 (1945) pp. 695-698.
- [6]. W. He, K. Wang and J. Yang, "Spectrophotometric methods for determination of Vanadium: a review," *Toxicological & Environmental Chemistry*, vol. 100, no. 1 (2018) pp. 20-31.
- [7]. K. L. Cheng, T. Imamura and K. Ueno, "Handbook of Organic Analytical Reagents," CRC (2017).
- [8]. G. R. Kinsel, "Fundamentals of Analytical Chemistry," 8th edition, Cengage Learning (2003).
- [9]. S. Oszałdowski, R. Lipka and M. Jarosz, "Sensitive reversed-phase liquid chromatographic determination of hydrogen peroxide and glucose based on ternary Vanadium(V)-hydrogen peroxide-2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol system," *Analytica Chimica Acta*, vol. 421 (2000) pp. 35-43.
- [10]. L. Sommer and E. Šamlotová, "On the spectrophotometric determination of UO_2^{2+} with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol," *Can. J. Chem.*, vol. 66 (1988) pp. 401-405.
- [11]. R. P. Brooker, C. J. Bell, L. J. Bonville, H. R. Kunz and J. M. Fenton, "Determining Vanadium concentrations using the UV-Vis response method," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 4 (2015) pp. A608-A613.
- [12]. Y. Ma, X. Wang, S. Stopic, M. Wang, D. Kremer, H. Wotruba and B. Friedrich, "Preparation of Vanadium oxides from a Vanadium (IV) strip liquor extracted from Vanadium-bearing shale using an eco-friendly method," *Metals*, vol. 8 (2018) pp. 994-12.
- [13]. R. Lehmann, "3sigma-rule for outlier detection from the viewpoint of geodetic adjustment," *Journal of Surveying Engineering*, vol. 139, no. 4 (2013) pp. 157-165.
- [14]. R. Wuilloud, E. Marchevsky, R. Olsina and L. Martinez, "Rapid and Simple Method for the Determination of Vanadium in Beer by ICP AES with Ultrasonic Nebulization," *Journal of Analytical Chemistry*, vol 56 (2001) 77-80.
- [15]. A. S. Amin, A. L. Saber and T.Y. Mohammed, "Study on solid phase extraction and spectrophotometric determination of Vanadium with 2,3-dichloro-6-(2,7-dihydroxy-1-naphthylazo)quinoxaline," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 73 (2009) pp. 195-200.