

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG Al_2O_3 VÀ F^- TRONG MẪU THẠCH CAO NHÂN TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG SỬ DỤNG PHỨC CHẤT NHÔM (Al) - ALUMINON

INVESTIGATION ON DETERMINATION OF Al_2O_3 AND F^- IN ARTIFICIAL GYPSUM BY SPECTROPHOTOMETRY METHODS USING ALUMINUM - ALUMINON COMPLEX

Trần Quang Hải^{1*}, Nguyễn Thị Hải Yến²

TÓM TẮT

Phương pháp trắc quang sử dụng thuốc thử Aluminon và chất che axit ascorbic đã được nghiên cứu để xác định hàm lượng Al_2O_3 và hàm lượng F^- . Với các điều kiện nghiên cứu được, phương pháp xác định hàm lượng Al_2O_3 và F^- khi cùng có mặt trong dung dịch đã được xây dựng. Hàm lượng Al_2O_3 và F^- trong một số mẫu thạch cao nhân tạo đã được xác định bằng phương pháp nghiên cứu được với sai số phù hợp trong phân tích vật liệu xây dựng.

Từ khóa: Al_2O_3 ; F^- ; thạch cao nhân tạo; phương pháp trắc quang.

ABSTRACT

Spectrophotometry methods using Aluminon reagent and ascorbic acid scrub for determination of Al_2O_3 and F^- content was investigated. The suitable conditions for Photometry measurement were studied and established. The studied method was employed for the determination of Al_2O_3 and F^- in some artificial gypsum samples with good precision and accuracy.

Keywords: Al_2O_3 ; F^- ; artificial gypsum; Spectrophotometry methods.

¹Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Vật liệu xây dựng

*Email: haitranquang07@gmail.com

Ngày nhận bài: 12/01/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 08/04/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2018

1. MỞ ĐẦU

Đối với ngành sản xuất vật liệu xây dựng, thạch cao tự nhiên được sử dụng là phụ gia điều chỉnh thời gian ninh kết [1]. Do nhu cầu sử dụng thạch cao ngày càng lớn trong khi các nguồn thạch cao thiên nhiên có nguy cơ cạn kiệt, sản phẩm thạch cao nhân tạo đang được quan tâm sử dụng với ưu điểm: có giá thành rẻ, đáp ứng được đến trên 90% yêu cầu của phụ gia tạo tính ninh kết cho xi măng. Tuy nhiên, do sử dụng bã thải của nhà máy hóa chất và sản xuất phân bón, nhiều tạp chất có trong thạch cao nhân tạo cần phải được kiểm soát, đặc biệt là hàm lượng F^- [2]. Trong thạch cao nhân tạo, tùy vào công nghệ sản xuất, hàm lượng Al_2O_3

biến đổi trong khoảng từ không nhỏ hơn 0,2% đến 2%, hàm lượng F^- trong khoảng từ 0,2% đến khoảng dưới 1,0%.

Hiện nay tại Việt Nam, để định lượng F^- ở khoảng nồng độ nhỏ, các phương pháp được ưu tiên sử dụng gồm: phân tích điện hóa (sử dụng điện cực chọn lọc ion) và phương pháp điện di mao quản [3] với các ưu điểm chính: thời gian phân tích nhanh và tiện dụng trong phân tích hàng loạt, tuy nhiên nhược điểm của các phương pháp này là chi phí khá cao, giá thành phép phân tích lớn.

Phương pháp phân tích quang phổ hấp thụ phân tử (phương pháp trắc quang) xác định F^- theo ảnh hưởng giảm màu phức chất cũng được đề cập đến trong một số tài liệu khoa học nước ngoài nhưng hiện vẫn chưa được kiểm chứng hoặc triển khai tại điều kiện phòng thí nghiệm trong nước đối với mẫu thạch cao nhân tạo. Trong phương pháp này, có sự ảnh hưởng qua lại của hàm lượng Al^{3+} và F^- trong dung dịch. Vì vậy, chúng tôi nghiên cứu phương pháp trắc quang xác định hàm lượng Al_2O_3 và F^- trong thạch cao nhân tạo.

2. THIẾT BỊ, DỤNG CỤ VÀ HÓA CHẤT

- Máy so màu quang điện Jasco V370 (Nhật Bản) có khả năng đo độ hấp thụ quang ở bước sóng từ 190 nm đến 1100 nm; độ chính xác trắc quang $\pm 0,0015$ Abs ($0 \div 0,5$ Abs).

- Cân phân tích Adam PW214 (Anh) với độ chính xác $\pm 0,1$ mg.

- Các dụng cụ thủy tinh đều do Cộng hòa liên bang Đức sản xuất.

- Dung dịch tiêu chuẩn Al^{3+} nồng độ 1000mg/L của Merck.

- Dung dịch tiêu chuẩn F^- nồng độ 1000mg/L của Merck.

- Thuốc thử Aluminon: ammonium aurin-tricarboxylate; 5-[(3-carboxy-4-hydroxyphenyl) (3-carboxy-4-oxo-2,5-cyclohexadien-ylidene)methyl]-2-hydroxybenzoic acid triammonium salt.

- Nước cất hai lần.

- Tất cả các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu đều đạt độ tinh khiết phân tích (PA).

3. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

3.1. Nghiên cứu các điều kiện thích hợp

Sau những nghiên cứu tìm một số điều kiện thích hợp cho việc phân tích Al_2O_3 trong thạch cao bằng phương pháp trắc quang trên máy chọn các điều kiện ghi đo:

- Sử dụng dung dịch axit ascorbic 0,2% che ảnh hưởng của các chất trong quá trình lên màu phức Al- Aluminon.
- Thời gian ổn định màu: 20 phút.
- Bước sóng thích hợp nhất đo độ hấp thụ quang $\lambda = 529nm$.

3.2. Nghiên cứu khả năng định lượng Al_2O_3 khi có mặt F^- và khả năng định lượng F^- theo sự giảm cường độ màu phức Al - Aluminon

Trong môi trường axit yếu, Al^{3+} có khả năng tạo với thuốc thử Aluminon một phức chất màu đỏ, cường độ màu tỷ lệ thuận với nồng độ Al^{3+} có trong dung dịch. Có thể dựa vào độ hấp thụ quang của dung dịch để xác định hàm lượng Al^{3+} .

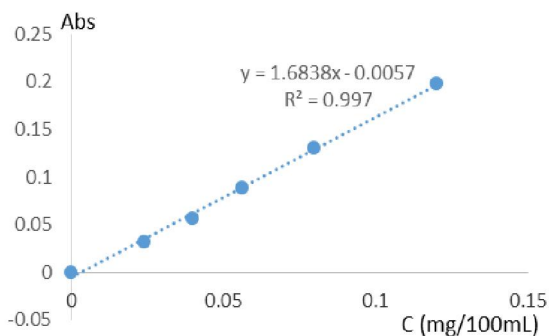
Mặt khác, nếu trong dung dịch có F^- phức này có thể bị phá hủy. Khi nồng độ F^- tăng màu của dung dịch phức giảm. Có thể dựa vào sự giảm độ hấp thụ quang của dung dịch để định lượng F^- . Tuy nhiên, khi có mặt F^- việc định lượng Al^{3+} sẽ bị ảnh hưởng (sai số âm). Vì vậy, cần nghiên cứu các khả năng định lượng F^- theo sự giảm cường độ màu phức Al - Aluminon và khả năng định lượng Al^{3+} khi có mặt F^- [6].

3.3. Xây dựng quy trình phân tích hàm lượng Al_2O_3 và F^- khi cùng tồn tại trong dung dịch phân tích bằng phương pháp trắc quang

Trên cơ sở các nghiên cứu đạt được tiến hành xây dựng qui trình phân tích hàm lượng Al_2O_3 và F^- phù hợp với tỉ lệ ($Al^{3+}:F^-$) trong thạch cao nhân tạo. Qui trình phân tích được áp dụng phân tích cho các mẫu chuẩn của Viện Vật liệu xây dựng.

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

4.1. Xây dựng và kiểm tra độ tuyến tính đường chuẩn xác định Al^{3+} bằng thuốc thử Aluminon khi sử dụng chất che là axit ascorbic



Hình 1. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của dung dịch phức màu vào nồng độ Al^{3+}

Chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn Al^{3+} có nồng độ thay đổi trong khoảng từ 0,00mg/100mL đến 1,12mg/100mL trong môi trường pH = 5,7 và axit ascorbic 0,02%. Tiến hành tạo

phức màu Al^{3+} -Aluminon, ổn định màu trong thời gian 20 phút rồi đo độ hấp thụ quang tại bước sóng $\lambda = 529nm$. Sau đó xây dựng đường chuẩn thể hiện sự phụ thuộc A_i vào C_i (hình 1).

Xử lý bằng phần mềm Excel thu được kết quả phương trình đường chuẩn: $I_p = 1,6838C_{Al} - 0,0057$. Bình phương hệ số tương quan $R^2 = 0,997$.

Các kết quả thu được cho thấy: nồng độ của Al^{3+} biến thiên trong khoảng từ 0,00mg/100mL đến 1,12mg/100mL có sự tương quan tuyến tính với độ hấp thụ A_i tương ứng; thể hiện qua đường thẳng hồi qui và hệ số tương quan $R^2 = 0,997$. Trên cơ sở kết quả xây dựng đường chuẩn thu được ta có thể định lượng Al_2O_3 trong thạch cao với chất che là axit ascorbic trong khoảng nồng độ nêu trên.

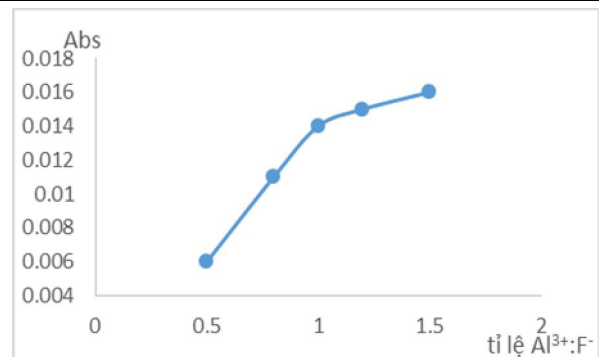
4.2. Khả năng định lượng Al_2O_3 khi có mặt F^-

4.2.1 Mối liên hệ giữa độ hấp thụ quang và tỷ lệ (Al: F) trong phép định lượng Al_2O_3 bằng phương pháp thêm chuẩn

Tiến hành khảo sát khả năng định lượng Al_2O_3 khi có mặt F^- với tỷ lệ nồng độ ($Al^{3+}: F^-$) khác nhau bằng cách thêm chuẩn Al^{3+} vào các dung dịch có nồng độ F^- cố định bằng 0,08mg/100mL; nồng độ Al^{3+} thay đổi từ 0,04mg/100mL đến 0,12mg/100mL. Đo độ hấp thụ quang tại bước sóng $\lambda = 529nm$ của các dung dịch thu được kết quả trong bảng 1 và biểu diễn sự phụ thuộc độ hấp thụ quang vào tỉ lệ ($Al^{3+}: F^-$) thu được kết quả trên hình 2.

Bảng 1. Mối liên hệ giữa độ hấp thụ quang và tỷ lệ (Al: F)

Tỷ lệ (Al:F)	Nồng độ Al^{3+} (mg/100mL)	Abs
0,5	0,040	0,0063
0,8	0,064	0,0110
1,0	0,080	0,0140
1,2	0,096	0,0151
1,5	0,120	0,0162



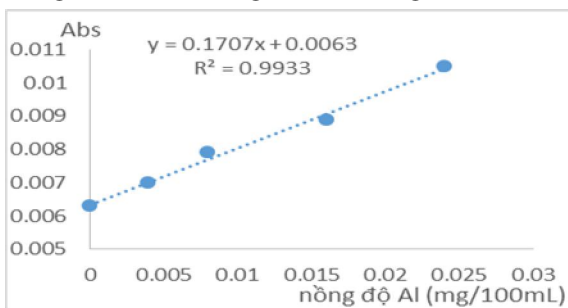
Hình 2. Sự tăng độ hấp thụ quang của dung dịch phức màu theo tỉ lệ $Al^{3+}:F^-$

Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi nồng độ Al^{3+} tăng, mức độ tăng của độ hấp thụ quang phụ thuộc vào tỉ lệ ($Al^{3+}: F^-$). Độ hấp thụ quang tăng mạnh theo nồng độ Al^{3+} ứng với tỉ lệ ($Al^{3+}: F^-$) ≤ 1 , độ hấp thụ quang nhỏ hơn 0,0150 và tăng yếu với tỉ lệ ($Al^{3+}: F^-$) > 1 , độ hấp thụ quang lớn hơn 0,0150. Vì vậy, khi tiến hành định lượng Al^{3+} khi có mặt F^-

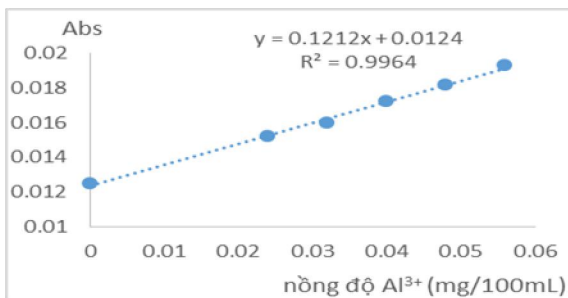
cần chú ý đến tỉ lệ ($Al^{3+}: F$) để xây dựng các đường chuẩn cho phù hợp.

4.2.2. Nghiên cứu định lượng Al_2O_3 bằng phương pháp thêm chuẩn

Xác định khả năng định lượng Al^{3+} khi có mặt F^- bằng phương pháp thêm chuẩn. Thực hiện thêm chuẩn Al^{3+} vào các dung dịch có tỉ lệ ($Al^{3+}: F$) = 0,5 và ($Al^{3+}: F$) = 1,2; đo độ hấp thụ quang của các dung dịch, lập đường thêm chuẩn, tính nồng độ Al^{3+} và đánh giá sai số tương đối.



Hình 3. Đồ thị đường thêm chuẩn Al^{3+} trong dung dịch có tỉ lệ ($Al^{3+}:F$)=0,5



Hình 4. Đồ thị đường thêm chuẩn Al^{3+} trong dung dịch có tỉ lệ ($Al^{3+}:F$)=1,2

Kết quả nghiên cứu cho thấy:

Với dung dịch có tỉ lệ ($Al^{3+}: F$) ≤ 1 độ hấp thụ quang của dung dịch phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ Al^{3+} tuân theo phương trình $A_i = 0,1707 C_i + 0,0063$; $R^2 = 0,9933$. Từ phương trình đường thêm chuẩn tính lại nồng độ của Al^{3+} ban đầu, kết quả thu được nồng độ $Al^{3+} = 0,037\text{mg}/100\text{mL}$.

$$\text{Sai số tương đối } \delta = \frac{|0,037 - 0,04|}{0,04} \cdot 100 = 7,5\%$$

Với dung dịch có tỉ lệ ($Al^{3+}: F$) > 1 độ hấp thụ quang của dung dịch phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ Al^{3+} tuân theo phương trình $A_i = 0,1212 C_i + 0,0124$; $R^2 = 0,9964$. Từ phương trình đường thêm chuẩn tính lại nồng độ của Al^{3+} ban đầu, kết quả thu được nồng độ $Al^{3+} = 0,102\text{mg}/100\text{mL}$.

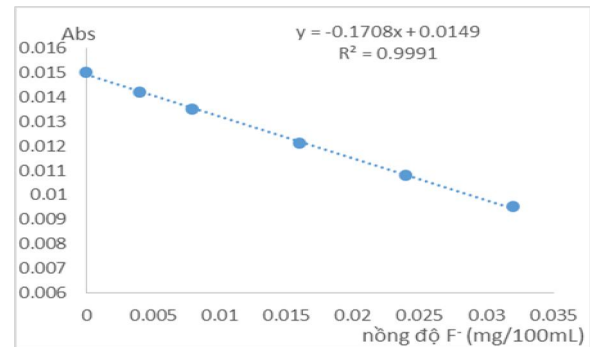
$$\text{Sai số tương đối } \delta = \frac{|0,102 - 0,096|}{0,096} \cdot 100 = 6,2\%$$

4.3. Khả năng định lượng F theo sự giảm cường độ màu của phức Al - Alumonon

Xác định khả năng định lượng F bằng phương pháp thêm chuẩn cho các dung dịch độ hấp thụ quang lớn hơn 0,015 và dung dịch có độ hấp thụ quang nhỏ hơn 0,015.

Thực hiện thêm chuẩn F vào các dung dịch có tỉ lệ ($Al^{3+}: F$) = 1,2 và ($Al^{3+}: F$) = 0,4; đo độ hấp thụ quang của các

dung dịch, lập đường thêm chuẩn, tính nồng độ F và đánh giá sai số tương đối.



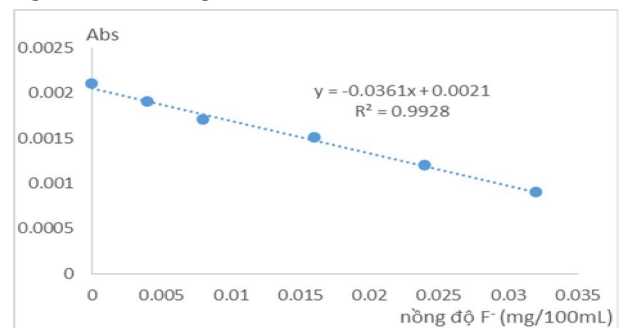
Hình 5. Đồ thị đường thêm chuẩn F trong dung dịch có độ hấp thụ quang không nhỏ hơn 0,015

Kết quả nghiên cứu cho thấy:

Với dung dịch có tỉ lệ ($Al^{3+}: F$) = 1,2 độ hấp thụ quang của dung dịch ban đầu lớn hơn 0,015, khi thêm F, có sự phụ thuộc tuyến tính độ hấp thụ quang của dung dịch vào nồng độ F tuân theo phương trình $A_i = -0,1808 C_i + 0,0149$; $R^2 = 0,9991$. Từ phương trình đường thêm chuẩn tính lại nồng độ của F ban đầu, kết quả thu được nồng độ $F = 0,087\text{mg}/100\text{mL}$.

$$\text{Sai số tương đối: } \delta = \frac{|0,087 - 0,08|}{0,08} \cdot 100 = 7,3\%$$

Với dung dịch có tỉ lệ ($Al^{3+}: F$) = 0,4 độ hấp thụ quang của dung dịch ban đầu nhỏ hơn 0,015, khi thêm F, độ hấp thụ quang của dung dịch phụ thuộc vào nồng độ F tuân theo phương trình $A_i = -0,0361 C_i + 0,0021$; $R^2 = 0,9928$. Tuy nhiên, khi thêm F vào, độ hấp thụ quang của dung dịch thấp, nếu tiến hành định lượng dễ mắc sai số, khi tổng lượng F lên trên 0,1mg/100mL thì dung dịch gần như không có độ hấp thụ quang tại $\lambda = 529\text{nm}$. Vì vậy, trong trường hợp độ hấp thụ quang của hệ thấp, để tăng khả năng định lượng F, cần thêm Al^{3+} để độ hấp thụ quang của dung dịch cao hơn giá trị 0,015.



Hình 6. Đồ thị đường thêm chuẩn F trong dung dịch có độ hấp thụ quang nhỏ hơn 0,015

4.4. Đề xuất quy trình phân tích xác định hàm lượng Al_2O_3 và F cho mẫu thạch cao nhân tạo có chứa F

Dựa trên các kết quả nghiên cứu thu được, chúng tôi đề xuất quy trình phân tích xác định F và Al^{3+} trong mẫu thạch cao nhân tạo như sau:

Bước 1: Tiến hành phân hủy mẫu, tách loại SiO₂ thu được dung dịch 2 (theo TCVN 9191: 2012, dung dịch 2 dùng để xác định Fe₂O₃, Al₂O₃ và các Meⁿ⁺ khác) [8].

Bước 2: Lấy 5 mL dung dịch 2 vào bình định mức PE dung tích 100mL, thêm 2mL dung dịch axit ascorbic 0,2%; dùng NaOH 10% và HCl (1+1) để chỉnh pH về môi trường trung tính theo chỉ thị phenolphthalein; thêm tiếp 15mL dung dịch đệm pH = 5,7 lắc đều; thêm 3mL dung dịch Alumion 0,2% rồi dùng nước cất định mức đến vạch, lắc đều.

Bước 3: Tiến hành đo độ hấp thụ quang của dung dịch tại λ_{max} = 529nm.

Nếu giá trị độ hấp thụ quang của dung dịch không nhỏ hơn 0,015, tiến hành xác định Al₂O₃ và F⁻ theo cách a (tiến hành các bước 4a và 5a).

Nếu giá trị độ hấp thụ quang của dung dịch nhỏ hơn 0,015, tiến hành xác định Al₂O₃ và F⁻ theo cách b (tiến hành các bước 4b và 5b).

Bước 4: Xác định Al₂O₃ trong mẫu thạch cao nhân tạo có chứa F⁻.

Tùy theo giá trị độ hấp thụ quang thu được tại bước 3, tiến hành một trong hai cách sau:

Cách 1 (4a): Áp dụng cho mẫu có độ hấp thụ quang đo được tại bước 3 không nhỏ hơn 0,015.

Định lượng Al₂O₃ bằng phương pháp thêm chuẩn (sử dụng dung dịch Al³⁺ chuẩn C = 0,8mg/100mL) với thể tích dung dịch Al³⁺ chuẩn thêm vào là: 0; 1mL; 2mL; 3mL; 4mL và 5mL; thực hiện quá trình tạo màu giống như bước 2 ở trên. Đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 529nm, từ kết quả đo được lập đường thêm chuẩn và tính ra nồng độ Al³⁺ và hàm lượng phần trăm (%Al₂O₃).

Cách 2 (4b): Áp dụng cho mẫu có độ hấp thụ quang đo được tại bước 3 nhỏ hơn 0,015.

Thực hiện giống như cách 1 nhưng thể tích dung dịch Al³⁺ chuẩn (C = 0,8mg/100mL) thêm vào là: 0; 0,5mL; 1,5mL; 2,0mL; 3,0mL và 3,5mL.

Bước 5: Xác định F⁻ trong mẫu thạch cao nhân tạo. Tùy theo giá trị độ hấp thụ quang thu được tại bước 3, tiến hành một trong hai cách sau:

Cách 1 (5a): (Áp dụng cho mẫu có độ hấp thụ quang đo được tại bước 3 không nhỏ hơn 0,015).

Định lượng F⁻ bằng phương pháp thêm chuẩn (sử dụng dung dịch F⁻ chuẩn có C_F = 0,8mg/100mL). Với thể tích dung dịch F⁻ chuẩn (C_F = 0,8mg/100mL) thêm vào là: 0; 0,5mL; 1mL; 2mL; 3mL và 4mL; thực hiện quá trình tạo màu giống như bước 2 ở trên. Đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 529nm, từ kết quả đo được lập đường thêm chuẩn và tính ra nồng độ F⁻ và hàm lượng phần trăm (%F⁻).

Cách 2 (5b): (Áp dụng cho mẫu có độ hấp thụ quang đo được tại bước 3 nhỏ hơn 0,015). Thêm chính xác lượng Al³⁺ chuẩn (C_{Al} = 0,8mg/100mL) để tăng độ hấp thụ quang của dung dịch (bằng hoặc trên giá trị 0,015) trước khi định lượng F⁻ bằng phương pháp thêm chuẩn. Sau đó, định lượng F⁻ bằng phương pháp thêm chuẩn giống như cách 1 (5a).

4.5. Tiến hành phân tích mẫu thực tế

Sử dụng quy trình được đề xuất trong mục 4.4, nhóm nghiên cứu tiến hành phân tích xác định hàm lượng Al₂O₃ và F⁻ trong các mẫu thạch cao nhân tạo chuẩn của Viện Vật liệu xây dựng. Kết quả thu được ghi trong bảng 2. Các kết quả phân tích phù hợp với hàm lượng Al₂O₃ và F⁻ trong mẫu chuẩn và đều có sai số tương đối nhỏ, phù hợp với yêu cầu phân tích vật liệu xây dựng.

Bảng 2. Kết quả phân tích xác định hàm lượng Al₂O₃ và F⁻ một số mẫu thạch cao nhân tạo.

STT	Ký hiệu	Hàm lượng đã được công bố		Hàm lượng tìm thấy theo quy trình đề xuất và sai số tương đối			
		Al ₂ O ₃ (%)	F (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Sai số tương đối (%)	F (%)	Sai số tương đối (%)
1	M1 TC	0,36	0,00	0,38	5,5	0,00	0,0
2	M2 TC	0,36	0,20	0,37	2,8	0,19	5,0
3	M3 TC	0,36	0,50	0,36	0,0	0,51	2,0
4	M4 TC	0,36	1,00	0,36	0,0	1,00	0,0

5. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu và xây dựng được quy trình phân tích hàm lượng Al₂O₃ và F⁻ cho mẫu thạch cao nhân tạo có chứa F⁻ bằng phương pháp trắc quang sử dụng thuốc thử Aluminon.

Tính khoa học cũng như giá trị thực tiễn của phương pháp xây dựng được đã được xác nhận thông qua việc xác định hàm lượng Al₂O₃ và F⁻ trong các mẫu thạch cao nhân tạo chuẩn của Viện Vật liệu xây dựng với sai số tương đối <10%, phù hợp với yêu cầu phân tích vật liệu xây dựng.

Các kết quả nghiên cứu thu được mở ra khả năng ứng dụng của phương pháp trong phân tích thạch cao nhân tạo giá thành rẻ, phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm ở các Nhà máy sản xuất vật liệu xây dựng trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 9807:2013 - Thạch cao dùng để sản xuất xi măng.
 [2] Báo điện tử xây dựng. Sử dụng thạch cao nhân tạo cho sản xuất xi măng: Cách nào đảm bảo hiệu quả kinh tế?. <http://www.baovaydung.com.vn/news/vn/kinh-te/su-dung-thach-cao-nhan-tao-cho-san-xuat-xi-mang-cach-nao-dam-bao-hieu-qua-kinh-te.html>.
 [3] Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6195:1996 (ISO 10359/1:1992 (E)) về chất lượng nước - Xác định florua - Phương pháp đo điện hoá đối với nước sinh hoạt và nước bị ô nhiễm nhẹ.
 [4] Öistein S.Glasö, 1963. Determination of fluorine in iron ore and apatite. Analytica Chimica Acta, Volume 28, Pages 543-550.
 [5] Wolfgang j. kirsten, 1983. Ultramicro determination of fluorine. Organic Elemental Analysis, Ultramicro, Micro, and Trace Methods, Pages 101–104
 [7] Nguyễn Tinh Dung, 1998. Hoá học phân tích. Nhà xuất bản Giáo dục.
 [8] Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 9191:2012 về Đá vôi - Phương pháp phân tích hóa học