

XÁC ĐỊNH MOLYBDEN TRONG MẪU NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ UV-VIS SỬ DỤNG VẬT LIỆU $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NANOCOMPOSIT KẾT HỢP VỚI KỸ THUẬT CHIẾT ĐIỂM ĐÁM MÂY

TRẦN THỊ THANH THÚY*, NGUYỄN VĂN TRỌNG, TRƯƠNG THỊ UYÊN
Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh
**Tác giả liên hệ: tranthithanhthuy@iuh.edu.vn*

Tóm tắt. Vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit được tổng hợp và ứng dụng làm chất hấp phụ pha rắn để làm giàu Molybden trong mẫu nước. Molybden sau đó được xác định bằng phương pháp quang phổ UV-Vis kết hợp với kỹ thuật chiết điểm đám mây. Các điều kiện tối ưu của kỹ thuật chiết pha rắn như pH, khối lượng chất hấp phụ, thời gian hấp phụ, tốc độ khuấy và điều kiện giải hấp phụ được khảo sát. Molybden được xác định bằng phương pháp quang phổ dựa vào sự xúc tác của Molybden cho phản ứng oxy hóa khử giữa 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid và H_2O_2 . Dung dịch của phản ứng được chiết bằng kỹ thuật chiết điểm đám mây và đo quang tại bước sóng 465 nm. Các điều kiện chiết điểm đám mây như pH chiết, lượng Triton X-100, lượng muối NaCl, nhiệt độ chiết lần lượt được khảo sát. Kết quả với 4 mL Triton X-100 60%; 2,5 g muối NaCl; pH 5 tại nhiệt độ 40°C thì hiệu suất chiết điểm đám mây là lớn nhất. Với các điều kiện chiết tối ưu, Molybden tuyến tính trong khoảng nồng độ 0,2–2,5 $\mu\text{g/L}$ ($r^2 = 0,995$) với giới hạn định lượng là 0,1676 $\mu\text{g/L}$. Độ lệch chuẩn trong 5 lần xác định là 3,37%. Phương pháp nghiên cứu được áp dụng để xác định Molybden trong các mẫu nước.

Từ khóa. Chiết pha rắn, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit; Molybden; quang phổ UV-Vis; chiết điểm đám mây.

DETERMINATION OF MOLYBDENUM IN WATER SAMPLES BY SPECTROPHOTOMETRY USING $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NANOCOMPOSITE WITH CLOUD POINT EXTRACTION TECHNIQUE

Abstract. The $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposite was applied as a new solid phase adsorbent for preconcentration of Molybdenum before determination by an UV-Vis spectrophotometer with cloud point extraction technique. The solid-phase extraction conditions as pH, the mass of sorbent, contact time, stirring speed, and the desorption condition were investigated. Molybdenum ions were determined based on its catalytic effect on the oxidation of 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid with H_2O_2 and the solution was then extracted by cloud point extraction and spectrophotometric measurement at 465 nm. The cloud point extraction conditions as pH, Triton X-100, salt amount, and extraction temperature were investigated, sequentially. The cloud point extraction efficiency was highest with 4 mL of Triton X-100 60%, 2.5 g of salt NaCl; pH 5 at 40°C . Under optimal cloud point extraction, the linear calibration graph was in the range of 0.2–2.5 $\mu\text{g/L}$ ($r^2 = 0.995$) with a quantitative limit of 0.1676 $\mu\text{g/L}$. The relative standard deviation for five measurements of 2 $\mu\text{g/L}$ of Mo (VI) was 3.37%. The method was applied to the determination of Molybdenum in water samples.

Keywords: Solid-phase extraction, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposite; Molybdenum; UV-Vis spectrophotometer; cloud point extraction.

1. MỞ ĐẦU

Từ lâu, Molybden (Mo) được biết đến như một chất vi lượng quan trọng cho thực vật, động vật và vi sinh vật [1]. Các enzym chứa Mo giữ vị trí quan trọng trong cả chu trình chuyển hóa của cacbon, nitơ và lưu huỳnh trên trái đất [2] và trong quá trình trao đổi chất của mọi sinh vật đơn bào [3]. Molybden tồn tại rất nhiều trong nước, đất và thực vật. Trong những năm gần đây, hợp chất Molybden đã được sử dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như xúc tác, bôi trơn, vật liệu chịu lửa, chất khử khói, bột màu, sơn, phân bón và các ngành công nghiệp hỗ trợ khác [4]. Tuy nhiên, việc tiêu thụ các sản phẩm chứa hợp chất Molybden ngày càng tăng sẽ dẫn đến việc các sản phẩm này ngày càng ảnh hưởng nghiêm trọng đến sinh vật sống và môi trường như Molybden có khả năng gây ra dị tật ở một số động vật, làm cho nước có vị chát đắng. Vì vậy, việc xây dựng phương pháp loại bỏ và xác định Molybden trở thành một vấn đề quan trọng, đặc biệt

là trong lĩnh vực môi trường nước. Nhiều phương pháp đã được công bố như phổ khối lượng plasma cảm ứng (ICP – MS) [5], phổ phát xạ quang plasma ghép cảm ứng ICP-OES [6], quang phổ kế UV-Vis [7], v.v. Các phương pháp này đã được sử dụng để xác định Mo trong nhiều mẫu khác nhau. Thông thường các phương pháp này cần phải thực hiện bước tách và làm giàu Mo trước khi phân tích. Một số phương pháp tách và làm giàu vết ion đã được phát triển, bao gồm trao đổi ion [8], chiết lỏng-lỏng [9], chiết điểm đám mây (CPE) [10] và chiết pha rắn (SPE) [11]. So với các kỹ thuật khác, kỹ thuật SPE trở nên phổ biến hơn vì hệ số làm giàu cao, nhanh, và có khả năng kết hợp với nhiều phương pháp phân tích khác nhau. Một số chất hấp phụ đã được sử dụng để làm giàu Mo [12,13] trong kỹ thuật chiết SPE. Trong các chất hấp phụ pha rắn thì nano TiO_2 thường được dùng để loại bỏ ion khỏi dung dịch nước vì các tính chất vật lý và hóa học ưu việt của nó như diện tích bề mặt lớn và khả năng hấp phụ tốt và gần như không độc [14,15]. Hơn thế nữa, nano TiO_2 đã được biến tính để có khả năng hấp phụ ion cao hơn. Nhiều công bố khoa học đã tập trung vào việc loại bỏ Pb, Cd, ... [16,17] thay vì Mo. Do đó, việc tìm ra chất hấp phụ nhanh và hiệu quả dựa trên TiO_2 nanocomposit để loại bỏ Mo khỏi nước là điều cần thiết. Trong nghiên cứu này, vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit được tổng hợp và lần đầu tiên được ứng dụng làm chất hấp phụ để làm giàu Mo trong mẫu nước. Ion Mo sau đó được xác định dựa trên sự xúc tác của Mo đối với phản ứng oxy hóa khử giữa acid 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic (ANSA) với H_2O_2 [18]. Sản phẩm sau phản ứng được chiết lên lớp chất hoạt động bề mặt với kỹ thuật chiết điểm đám mây để tăng hiệu quả xác định Mo. Phương pháp nghiên cứu này được áp dụng để xác định hàm lượng vết ion Mo (VI) trong các mẫu nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Tất cả hóa chất là loại tinh khiết phân tích gồm có $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (>99%), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (>99%), 1-amoni-2-naphthol-4-sulfonic acid (98%-102%), Triton X-100 100%, nano TiO_2 50 nm và một số loại hóa chất khác. Dung dịch chuẩn MoO_4^{2-} (1000 $\mu\text{g/L}$) được chuẩn bị với nước khử ion và pha loãng bằng nước cất 2 lần cho các thí nghiệm hấp phụ và phân tích.

Thiết bị phân tích bề mặt của vật liệu SEM S-4800 (Hitachi, Japan), thiết bị phân tích nguyên tố EDX Micro Analyzer H-7593 (Horiba, Japan), thiết bị phân tích trạng thái tinh thể XRD Shimadzu 6100 diffractometer, máy quang phổ UV-Vis, cân phân tích, tủ sấy và các dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm.

2.2. Tổng hợp và phân tích tính chất của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit

Vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa [19]. Trong phương pháp này, 1,0 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 50 mL nước, khuấy đều trong 15 phút. Sau đó, 50 mL dung dịch chứa 2 g nano TiO_2 được vào dung dịch chứa $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, tiếp tục khuấy thêm 15 phút cho hỗn hợp được trộn đều. Tiến hành chỉnh pH của dung dịch lớn hơn 9 bằng NaOH 1M. Dung dịch kiềm thu được sẽ được khuấy từ ở nhiệt độ 70°C khoảng 12 giờ. Lọc, rửa kết tủa thu được bằng hỗn hợp nước: etanol (1:1) về môi trường trung tính. Kết tủa thu được được sấy khô ở nhiệt độ 60°C trong 24 giờ. Kết quả thu được vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit.

Tính chất của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit được phân tích theo các phương pháp SEM, EDX và XRD.

2.3. Chiết pha rắn và phương pháp xác định Molybden

Đầu tiên, 50,0 mg vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit được cho vào dụng cụ chứa 20 mL dung dịch Mo (VI) 25,0 $\mu\text{g/L}$, điều chỉnh pH của dung dịch bằng 4 và khuấy đều hỗn hợp với tốc độ 200 vòng/phút trong 1 giờ để vật liệu hấp phụ các ion Mo (VI). Sau đó, vật liệu hấp phụ được tách ra bằng cách ly tâm. Tiếp theo, các ion Mo (VI) đã hấp phụ trên vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit được giải hấp phụ bằng cách siêu âm trong 1 giờ với 20 mL dung dịch NaOH 0,2 M. Cuối cùng, vật liệu hấp phụ được tách ra bằng cách ly tâm và phần dung dịch thu được đem đi xác định bằng phương pháp quang phổ UV-Vis kết hợp với kỹ thuật chiết điểm đám mây.

Phương pháp xác định Mo (VI) dựa trên phản ứng động học làm tăng cường độ màu của dung dịch giữa 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid (ANSA) và H_2O_2 khi có mặt Mo (VI) trong môi trường acid [18]. Quy trình được thực hiện như sau: lấy 5 mL dung dịch Mo (VI) cho vào dụng cụ chứa, thêm đệm axetat để điều chỉnh pH về 5, tiếp tục thêm 4mL ANSA 0,03 mol/L và 0,6 mL H_2O_2 0,75 mol/L, lắc đều để yên 30 phút. Sau đó thêm 4 mL Triton X-100 60%, 2,5 g NaCl, lắc đều, để yên ở 40°C cho đến khi tách lớp rồi chiết lấy lớp ở trên vào bình định mức 25 mL, định mức đến vạch bằng isopropanol (2:1). Đo độ hấp thụ của dung dịch, thu được giá trị A_1 . Phản ứng nền được thực hiện tương tự nhưng không chứa dung dịch Mo (VI). Đo độ hấp thụ của dung dịch, thu được giá trị A_0 . Độ hấp thụ của Mo (VI) được xác định bằng công thức:

$$\Delta A = A_1 - A_0$$

Hiệu suất chiết điểm đám mây (CPE) được tính bằng cách xác định độ hấp thụ của hệ dung dịch trước và sau khi chiết, theo công thức.

$$H(\%) = \frac{C_t}{C_o} \times 100 = \frac{A_t}{A_o} \times 100$$

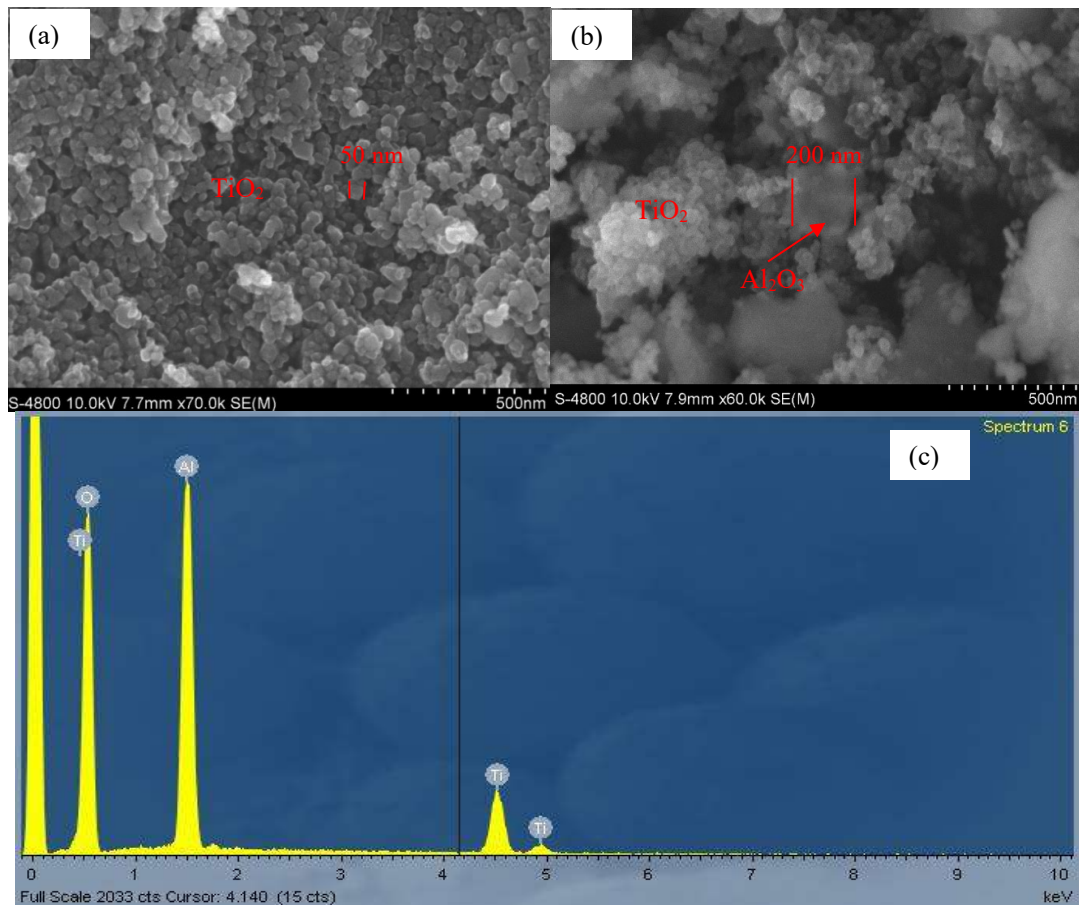
Với C_0 , C_t là nồng độ Mo (VI) khi không chiết và sau khi chiết CPE; A_0 , A_t là độ hấp thụ của Mo (VI) khi không chiết và sau khi chiết CPE.

Phương pháp nghiên cứu được áp dụng để xác định Mo (VI) trong mẫu nước sinh hoạt, nước giếng và nước sông ở khu vực Thành phố Hồ Chí Minh. Mẫu sau khi lấy được lọc qua màng $0,22 \mu\text{m}$ và điều chỉnh về $\text{pH} \leq 3,5$ trước khi sử dụng. Quy trình chiết pha rắn để làm giàu, giải hấp phụ và xác định Mo (VI) trong mẫu nước được thực hiện theo phương pháp trên.

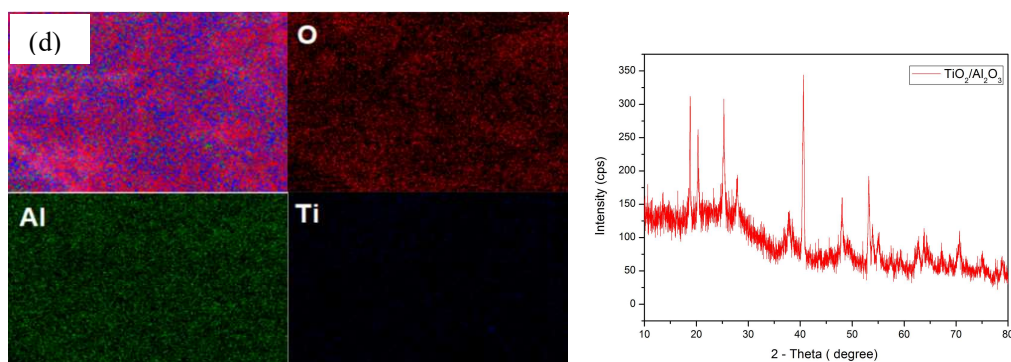
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tính chất của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit

Hình 1 thể hiện trạng thái bề mặt của vật liệu. Theo **hình 1a**, các hạt TiO_2 khá đồng nhất với kích thước khoảng 50 nm [20]. Trạng thái bề mặt của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit được thể hiện ở **hình 1b**, theo đó, các hạt Al_2O_3 có kích thước khoảng 200 nm phân bố đồng đều với các hạt nano TiO_2 . **Hình 1c** phân tích thành phần nguyên tố trong phổ EDX cho thấy vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit chứa các nguyên tố chính của vật liệu như Ti, O, Al với tỉ lệ theo phần trăm theo khối lượng $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 \approx 1$. Hơn thế nữa, kết quả ảnh xạ nguyên tố cho thấy sự phân bố khá đồng đều giữa các nguyên tố trên bề mặt vật liệu (**hình 1d**), điều đó cho thấy rằng vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit đã được tổng hợp thành công.



(e)



Hình 1. a) SEM của TiO_2 ; b) SEM của $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; c) phổ EDX; d) Kết quả ảnh xạ nguyên tố; e) Phổ XRD của $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit.

Giản đồ XRD của vật liệu được xác định bằng máy đo nhiễu xạ tia X Shimadzu 6100 với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ tại bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, hiệu điện thế gia tốc 40 kV, dòng điện 40 mA, góc quét $10^\circ \div 80^\circ$ và quét tốc độ $0,03^\circ/\text{s}$. **Hình 1e** thể hiện giản đồ XRD của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit, trong đó nano TiO_2 ở dạng anatase xuất hiện các đỉnh tại góc 2θ gồm $25,5^\circ$; $47,8^\circ$; $55,5^\circ$; and 62° [21] và tinh thể Al_2O_3 xuất hiện các đỉnh tại góc 2θ gồm $37,5^\circ$; $46,5^\circ$; 67° , tương đồng với nghiên cứu của Thirada Rodseanglung [22]. Qua kết quả đó, vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposite đã được tổng hợp thành công với đầy đủ thành phần và trạng thái tinh thể.

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết pha rắn sử dụng vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

pH có vai trò quan trọng trong việc hấp phụ các ion Mo (VI) lên bề mặt pha rắn của vật liệu. Trong thí nghiệm này, nồng độ Mo (VI) được sử dụng là $25,0 \mu\text{g/L}$, pH được khảo sát trong khoảng từ $2 \div 7$ được điều chỉnh bằng các dung dịch HCl 0,1 M hoặc NH_4OH 0,1 M. **Hình 2a** cho thấy hiệu suất hấp phụ tăng khi pH tăng từ 2 đến 4, gần như đạt cực đại ở pH 4, và sau đó giảm dần khi pH tăng. Như chúng ta đã biết, ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ Mo (VI) lên vật liệu pha rắn phụ thuộc vào điện tích của cả ion Mo (VI) và $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit trong dung dịch. Theo Guibal [23], sự phân bố của các ion Mo (VI) trong dung dịch có thể bao gồm MoO_4^{2-} , HMoO_4^- , H_2MoO_4 , $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_{33}^{3-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_{24}^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})_5^{5-}$ và $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Như vậy, hầu hết các loại Mo (VI) đều là anion ngoại trừ H_2MoO_4 và các anion thường được hấp phụ tốt ở pH thấp [24]. Thông thường, ion Mo (VI) là molybdate có hai giá trị pKa khoảng pH xung quanh pH 4. Điều này cho thấy Mo (VI) có xu hướng hấp phụ trong môi trường acid yếu. Mặt khác, bề mặt của chất hấp phụ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ bị proton hóa cũng phụ thuộc vào pH dung dịch. Theo Terzian [25], điểm đẳng điện của TiO_2 trong khoảng $5,6 \div 6,4$. Tại pH này, TiO_2 tồn tại ở dạng điện tích dương $(\text{Ti}(\text{OH})_2)^+$ là chủ yếu. Và theo Narges Samadani Langeroodi [26], các hạt nano Al_2O_3 tồn tại điện tích dương ở pH 3. Như vậy có thể thấy rằng, vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit tồn tại điện tích dương trong dung dịch acid yếu. Theo số liệu thực nghiệm, hiệu suất hấp phụ Mo (VI) trên vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit đạt cực đại ở pH 4, do đó pH 4 được chọn cho các khảo sát tiếp theo.

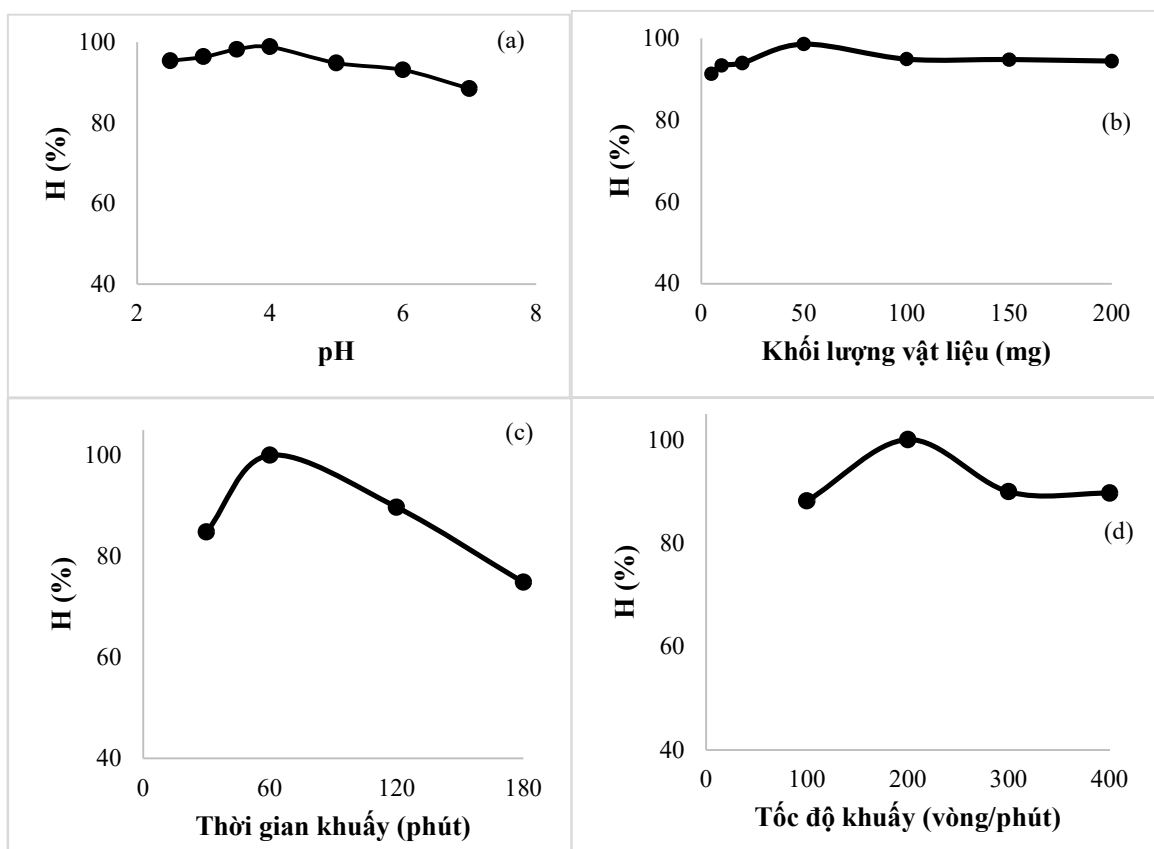
3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Khối lượng của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit cũng là một yếu tố quan trọng đối với sự hấp phụ các ion Mo (VI) trong dung dịch nước. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu ở pH tối ưu được khảo sát trong khoảng $5 \div 200 \text{ mg}$. Như có thể thấy trong **hình 2b**, hiệu suất hấp phụ cao khi sử dụng khối lượng vật liệu trong khoảng $50 \div 200 \text{ mg}$, cao nhất là 98,63% khi sử dụng 50,0 mg. Do đó, khối lượng 50,0 mg vật liệu hấp phụ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit được chọn cho các khảo sát tiếp theo.

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ và tốc độ khuấy

Thời gian hấp phụ và tốc độ khuấy cũng đóng một vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ các ion Mo (VI) lên vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit. Thời gian hấp phụ được khảo sát trong khoảng $30 \div 180$ phút và tốc độ khuấy ($100 \div 400$) vòng/phút được khảo sát ở pH và khối lượng vật liệu tối ưu. **Hình 2c** cho thấy hiệu suất hấp phụ các ion Mo (VI) lên vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit đạt cực đại 100% sau 60 phút. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến khả năng hấp phụ các ion Mo (VI) của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit

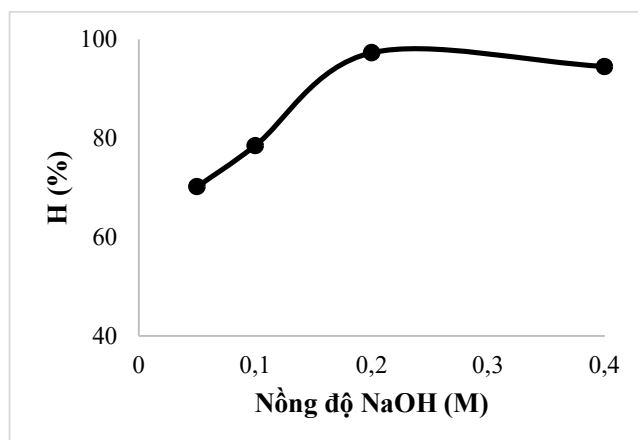
được trình bày trong hình 2d. **Hình 2d** cho thấy hiệu suất hấp phụ đạt tối đa ở tốc độ khuấy 200 vòng/phút. Do đó, thời gian hấp phụ 60 phút và tốc độ khuấy 200 vòng/phút được chọn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 2. Ảnh hưởng của (a) pH; (b) Khối lượng vật liệu; (c) Thời gian khuấy; (d) Tốc độ khuấy đến hiệu suất hấp phụ Mo (VI). Điều kiện: Mo (VI): 25 $\mu\text{g/L}$, thể tích mẫu: 100 mL, nhiệt độ phòng.

3.2.4. Giải hấp phụ

Giải hấp phụ được thực hiện ở nhiệt độ phòng, sử dụng dung dịch NaOH với các nồng độ 0,05 M; 0,1 M; 0,2 M; 0,4 M. Đầu tiên, 50,0 mg vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ được cho vào dụng cụ chứa 20 mL dung dịch Mo 25,0 $\mu\text{g/L}$ ở pH 4, khuấy với tốc độ 200 vòng/phút trong 60 phút. Tiếp theo, vật liệu hấp phụ được rửa bằng nước cất 2 lần để loại các hóa chất dư. Sau đó, thêm dung dịch NaOH với mỗi nồng độ như trên rồi đem siêu âm trong 2 giờ để thực hiện quá trình giải hấp phụ. Cuối cùng, vật liệu hấp phụ được tách ra bằng cách ly tâm. Hiệu suất giải hấp phụ được tính toán dựa trên lượng Mo (VI) được giải phóng vào dung dịch [6]. Hình 3 cho thấy hiệu suất giải hấp phụ khoảng từ 70,2 ÷ 97,3 %, điều này cho thấy rằng, ion OH^- có thể thay thế ion Mo (VI) ở trạng thái molybdat trên bề mặt của vật liệu [27]. Hiệu suất giải hấp phụ cao nhất đạt 97,3% khi sử dụng dung dịch NaOH 0,2M.

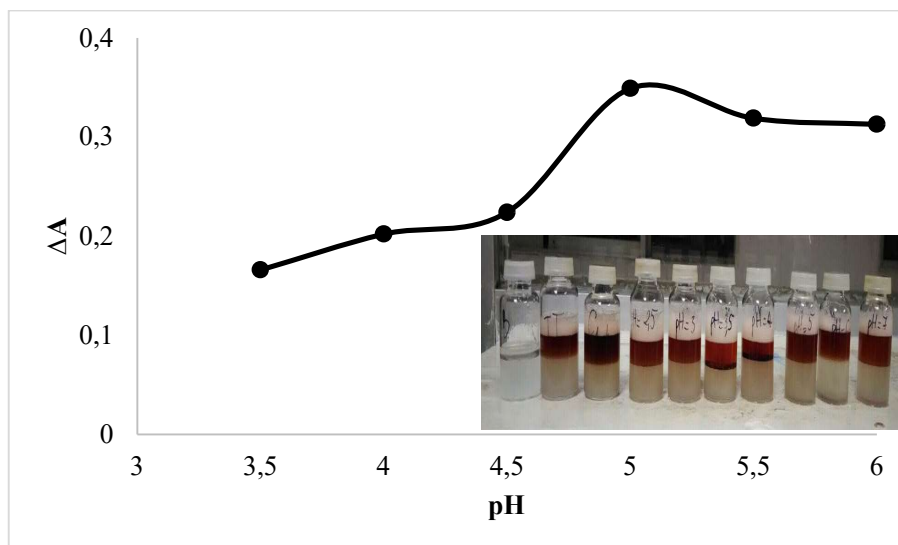


Hình 3. Giải hấp phụ Mo (VI) với các nồng độ NaOH khác nhau.

3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết điểm đám mây

3.3.1. Ảnh hưởng của pH

pH là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất chiết điểm đám mây. pH được khảo sát trong khoảng từ 3,5÷6, được điều chỉnh bằng HCl 0,1M hoặc NaOH 0,1M; ở pH 5 dung dịch được sử dụng là đệm axetat. Hình 4 cho thấy độ hấp thụ của dung dịch phản ứng tăng dần ở pH từ 3,5 đến 5, sau đó giảm xuống khi tăng pH. Tại pH 5 khả năng phản ứng của ANSA với H_2O_2 là cao nhất trong pha hoạt động bề mặt Triton X-100. Vì vậy, dung dịch đệm pH 5 được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH.

3.3.2. Ảnh hưởng của lượng Triton X-100

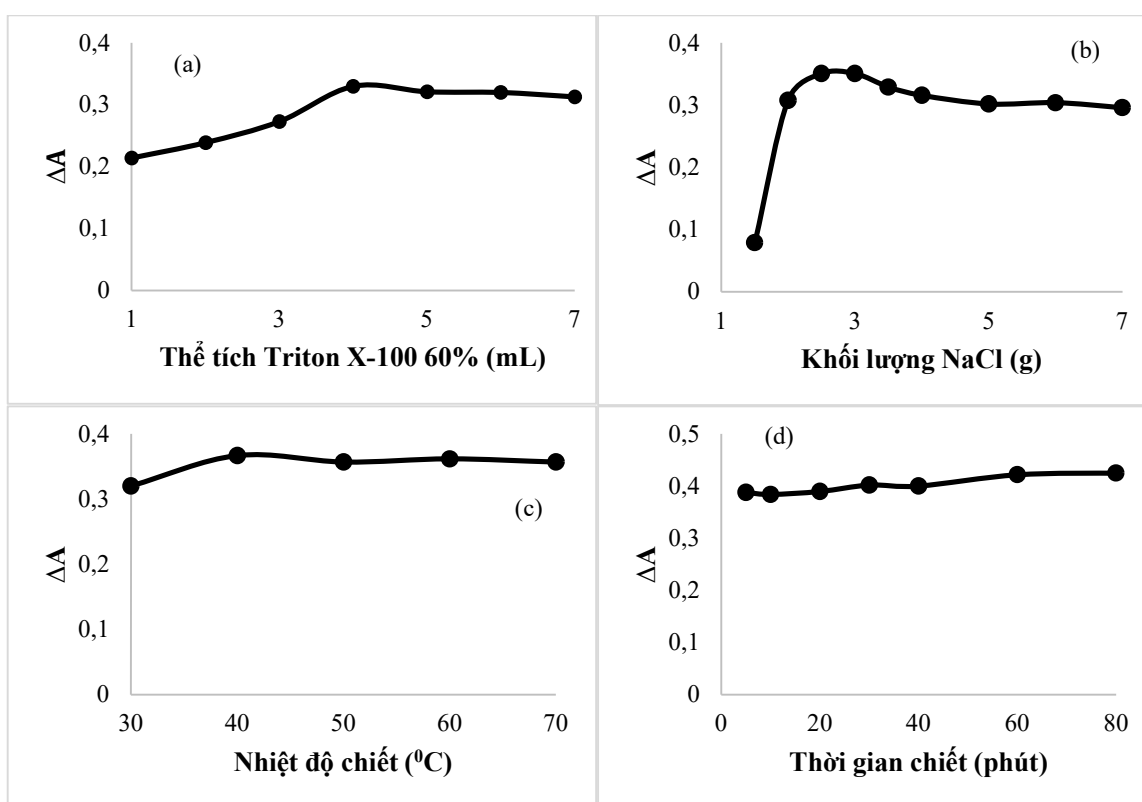
Triton X-100 là một trong những chất hoạt động bề mặt được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật chiết điểm đám mây do nhiệt độ tạo điểm đám mây thấp, không độc và khả năng tách lớp cao từ dung dịch [28]. Hiệu quả của quá trình chiết điểm đám mây phụ thuộc vào lượng chất hoạt động bề mặt được sử dụng. Thể tích Triton X-100 60% được khảo sát trong khoảng 1÷7 mL. Kết quả ảnh hưởng của lượng Triton X-100 được thể hiện ở hình 5a. Trong đó, khả năng chiết tăng dần khi sử dụng thể tích Triton X-100 60% từ 1÷4 mL và giảm xuống khi tăng thể tích chất hoạt động bề mặt. Hiệu quả chiết đạt cao nhất khi sử dụng 4mL Triton X-100 60%.

3.3.3. Ảnh hưởng của lượng muối NaCl

Lượng muối NaCl có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng chiết điểm đám mây, NaCl sẽ kéo các phân tử nước làm cho thành phần hữu cơ sau phản ứng oxy hóa khử được chiết lên lớp chất hoạt động bề mặt Triton X-100 tăng lên [29]. Lượng muối được khảo sát từ 1÷7 g, kết quả cho thấy khi lượng muối <1,5 g thì dung dịch không tách lớp. **Hình 5b** cho thấy khả năng tách lớp của dung dịch diễn ra gần như hoàn toàn và đạt cao nhất khi sử dụng lượng muối 2,5 g, khả năng tách chậm hơn khi sử dụng lượng muối từ 3,5÷7,0 g. Vì vậy, 2,5 g muối được sử dụng cho những khảo sát tiếp theo.

3.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian chiết

Nhiệt độ chiết được khảo sát từ 30÷70°C. Ở nhiệt độ <40°C, khả năng tách lớp của dung dịch kém hơn so với khi dung dịch ở nhiệt độ cao hơn. **Hình 5c** cho thấy, tại nhiệt độ 40°C, chất hữu cơ sau phản ứng được chiết gần như hoàn toàn lên lớp Triton X-100, điều này cũng phù hợp với nghiên cứu trước của Nobuko Sato về nhiệt độ chiết [28]. Để khảo sát thời gian chiết, thí nghiệm được tiến hành trong 80 phút. **Hình 5d** cho thấy, dung dịch có khả năng tách lớp khá nhanh và rất ổn định. Vì vậy, quá trình chiết được thực hiện ở nhiệt độ 40°C trong 30 phút.



Hình 5. Ảnh hưởng của (a) Thể tích Triton X-100; (b) Khối lượng muối NaCl; (c) Nhiệt độ chiết; (d) Thời gian chiết đến hiệu suất chiết điểm đám mây. Điều kiện: Mo (VI): 2 $\mu\text{g/L}$, pH 5.

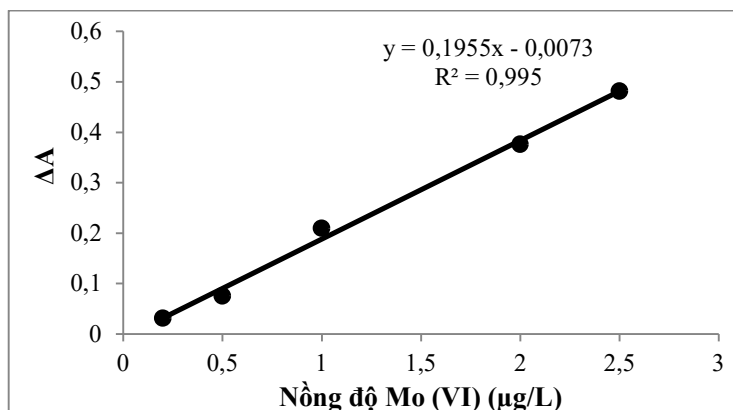
3.3.5. Hiệu suất chiết

Với điều kiện tối ưu của kỹ thuật chiết điểm đám mây ở trên, hiệu suất chiết đã được tiến hành với nồng độ Mo (VI) là 2 $\mu\text{g/L}$; 4mL ANSA 0,03 mol/L; 0,6 mL H_2O_2 0,75 mol/L; đệm acetat pH 5; 4 mL Triton X-100 60%; 2,5 g muối NaCl khan và nhiệt độ thực hiện phản ứng tại 40°C. Dung dịch sau khi chiết được đo độ hấp thụ tại bước sóng 465 nm. Kết quả cho thấy hiệu suất chiết điểm đám mây là 93,0%.

3.4. Phân tích Molybden trong mẫu nước

3.4.1. Đường chuẩn và giới hạn định lượng

Hình 6 cho thấy đường chuẩn tuyến tính trong khoảng $0,2 \div 2,5 \mu\text{g/L}$ với $R^2 \geq 0,995$. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng được tính toán với nồng độ Mo (VI) lần lượt là $0,0503 \mu\text{g/L}$ và $0,1676 \mu\text{g/L}$ với độ lệch chuẩn RSD% là 3,37%.



Hình 6. Đường chuẩn định lượng Mo (VI) với các điều kiện chiết CPE tối ưu.

3.4.2. Xác định Mo (VI) trong mẫu nước

Khả năng hấp phụ của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit được ứng dụng để làm giàu Mo (VI) trong các mẫu nước, sau đó ion Mo (VI) được giải hấp phụ bằng dung dịch NaOH và xác định bằng phương pháp quang phổ với kỹ thuật chiết điểm đám mây. Các mẫu nước bao gồm nước sông Dương Quảng Hàm, nước giếng, nước sinh hoạt, được lấy và lọc qua màng $0,22 \mu\text{m}$ sau đó thêm chuẩn Mo (VI) $1 \mu\text{g/L}$ và phân tích theo phương pháp nghiên cứu trên.

Theo bảng 1, hiệu suất thu hồi khá cao từ $94,1 \div 95,0\%$ cho thấy vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit có khả năng làm giàu tốt và kỹ thuật chiết điểm đám mây có thể ứng dụng để phân tích Mo (VI) trong mẫu nước ở hàm lượng vết.

Bảng 1. Xác định Mo (VI) trong mẫu nước sử dụng phương pháp nghiên cứu

Mẫu		Nồng độ Mo (VI) ($\mu\text{g/L}$)				
		Phương pháp nghiên cứu			Phương pháp tham khảo (SMEWW:3120)	
Stt	Loại mẫu	Thêm chuẩn	Kết quả \pm SD	RSD%	H%	Kết quả \pm SD
1	Nước sông	-	$2,900 \pm 0,061$	2,18	94,1	KPH* (với LOD $10\mu\text{g/L}$)
		1,0	$3,841 \pm 0,006$	0,19		
2	Nước giếng	-	$1,910 \pm 0,060$	3,23		
		1,0	$2,855 \pm 0,004$	0,16	94,5	
3	Nước sinh hoạt	-	$1,260 \pm 0,037$	2,75		
		1,0	$2,210 \pm 0,007$	0,30	95,0	

*KPH: Không phát hiện

So sánh phương pháp nghiên cứu sử dụng vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit kết hợp kỹ thuật chiết điểm đám mây với một số công bố khác để chiết làm giàu và xác định Mo (VI) được thể hiện ở **bảng 2**. Kết quả ở bảng 2 cho thấy phương pháp nghiên cứu là đáng tin cậy dựa trên các thông số LOD và RSD%, và có thể áp dụng để phân tích ion Mo (VI) trong các mẫu môi trường.

Bảng 2. So sánh phương pháp nghiên cứu với một số công bố khác

Phương pháp	Khoảng tuyến tính, ($\mu\text{g/L}$)	RSD, %	LOD, ($\mu\text{g/L}$)	Tham khảo
CPE/AAS	3000 ÷ 50000	1,83	850	[30]
Nano TiO_2 /AAS	0,5 ÷ 80	0,6	3,4	[31]
Nano Ag/ UV-Vis	40,0 ÷ 700	3,9	11,0	[32]
Nanocomposit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ – CPE/UV-Vis	0,2 ÷ 2,5	3,37	0,05	Nghiên cứu này

4. KẾT LUẬN

Vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposit được tổng hợp và ứng dụng thành công trong việc hấp phụ làm giàu ion Mo (VI) trong mẫu nước. Ion Mo (VI) được xác định bằng phương pháp quang phổ UV-Vis kết hợp với kỹ thuật chiết điểm đám mây. Các điều kiện tối ưu của phương pháp chiết pha rắn làm giàu Mo (VI) như pH 4, thời gian hấp phụ 60 phút, tốc độ khuấy 200 vòng/phút và ion Mo (VI) được giải hấp phụ bằng NaOH 0,2M. Các điều kiện tối ưu của kỹ thuật chiết điểm đám mây cũng được thực hiện như pH 5; thể tích Triton-X100 60% là 4 mL; 2,5 g muối NaCl và nhiệt độ chiết ổn định ở 40°C. Phương pháp nghiên cứu đơn giản, sử dụng lượng nhỏ chất hấp phụ pha rắn, có độ chính xác cao và giới hạn định lượng thấp. Phương pháp nghiên cứu này hoàn toàn có thể áp dụng để làm giàu và xác định hàm lượng vết molybden trong mẫu nước.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi chân thành cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa học, Đại học Công nghiệp TPHCM đã hỗ trợ cơ sở vật chất và thiết bị để chúng tôi hoàn tất nghiên cứu này. Chúng tôi cũng chân thành cảm ơn Ban biên tập và phản biện đã giúp chúng tôi hoàn thiện bài báo này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] G. F. Nordberg, B. A. Fowler and M. T. Friberg, “Chapter 34-Molybdenum”, In Handbook on the Toxicology of Metals, Third Edition, Gunnar F. Nordberg, Antero Aitio. Elsevier Inc, 2007, pp 731-738.
- [2] A. Sigel, “Chapter 1-The biogeochemistry of Molybdenum and Tungsten”, In Molybdenum and Tungsten: their roles in biological process, Astrid Sigel, Helmut Sigel. Taylor and Francis Group, 2002, pp1–29.
- [3] R. R. Mendel, “Cell biology of molybdenum,” Biochimica et Biophysica Acta-Molecular Cell Research, vol. 35, pp. 429-434, 2009.
- [4] R. Gupta, “Chapter 32 – Molybdenum”, In Veterinary Toxicology, Third Edition, Erin Hill, Kathy Padilla. Mica Haley, 2018, pp. 463-467.
- [5] X. J. Huang, “High efficient removal of molybdenum from water by $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: Effects of pH and affecting factors in the presence of co-existing background constituents,” Journal of Hazardous Materials, vol. 300, pp. 823-829, 2015.
- [6] Y. J. Tu, T. S. Chan, and C. K. Chang, “Rapid and efficient removal/recovery of molybdenum onto ZnFe_2O_4 Nanoparticles,” Chemosphere, vol. 148, pp. 452-458, 2016.
- [7] M. Khajeh and K. Dastafkan, “Removal of molybdenum using silver nanoparticles from water samples: Particle swarm optimization–artificial neural network,” Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 20, pp. 3014-3018, 2014.
- [8] N. T. Hong and M. S. Lee, “Separation of molybdenum and vanadium from acid solutions by ion exchange,” Hydrometallurgy, vol. 136, pp. 65-70, 2013.
- [9] E.Q. Maldonado, and M. J. T. J. Romero, “Solvent extraction of molybdenum (VI) from aqueous solution using ionic liquids as diluents,” Separation and Purification Technology, vol. 177, pp. 200-206, 2017.

- [10] D. Snigur, A. Chebotarev, V. Duboviy, D. Barbalat and K. Bevziuk, "Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum (VI)," *Microchemical Journal*, vol. 142, pp. 273-278, 2018.
- [11] S. Hasegawa, H. Yamaguchi, K. Yamada and T. Kobayashi, "Determination of Trace Elements in High Purity Molybdenum by Solid-Phase Extraction/ICP-MS," *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, vol. 69, pp. 127-131, 2005.
- [12] J. J. Lian, Y.G. Huang, B. Chen and Z. L. Liu, "Removal of molybdenum(VI) from aqueous solutions using nano zero-valent iron supported on biochar enhanced by cetyl-trimethyl ammonium bromide: adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies," *Water Science Technology*, vol. 3, pp. 859-868, 2018.
- [13] F. Pagnanelli, F. Ferella and I. D. Michelis, "Adsorption onto activated carbon for molybdenum recovery from leach liquors of exhausted hydrotreating catalysts," *Hydrometallurgy*, vol. 110, pp. 67-72, 2011.
- [14] N. Pourreza, S. Rastegarzadeh and A. Larki, "Simultaneous Preconcentration of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) on Nano TiO_2 Modified with 2-Mercaptobenzothiazole Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 2680-2686, 2014.
- [15] A. S. Poursani, A. Nilchi, A. Hassani, S. M. Shariat and J. Nouri, "The Synthesis of Nano TiO_2 and Its Use for Removal of Lead Ions from Aqueous Solution," *Journal of Water Resource and Protection*, vol. 8, pp. 438-448, 2016.
- [16] V. Fahimehsadat and D. Hossein, "The characterization of TiO_2 -reduced graphene oxide nanocomposites and their performance in electrochemical determination for removing heavy metals ions of cadmium(II), lead(II) and copper(II)," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 243, pp. 189-198, 2019.
- [17] H. Sharififard, M. Ghorbanpour and S. Hosseinirad, "Cadmium removal from wastewater using nano-clay/ TiO_2 composite: kinetics, equilibrium and thermodynamic study," *Advances in Environmental Technology*, vol. 4, pp. 203-209, 2018.
- [18] A. Mubarak, A. Mohamed, K. Fawy and A. AlShihry, "Highly sensitive catalytic determination of molybdenum," *Talanta*, vol. 71, pp. 632-638, 2007.
- [19] L. Y. Chai, Y. Y. Wang, N. Zhao, W. C. Yang and X. Y. You, "Sunfatedoped $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles as a novel absorbent for fluoride removal from drinking water," *Elsevier*, vol. 3, pp.1-10, 2013.
- [20] T. T. T. Thuy, D. V. Dat, H. T. Thuan, L. V. Thuan and N. H. Thuong, "Novel of $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bentonite}$ Composite Photocatalyst: Preparation, Characterization, and Application for Degradation of Methylene Blue in Aqueous Solution," *Environmental Engineering Science*, vol. 36, pp. 71-80, 2019.
- [21] T. Theivasanthi and M. Alagar, "Titanium dioxide (TiO_2) Nanoparticles XRD Analyses An Insight," *Ayya Nadar Janaki Ammal College, Sivakasi-626124, Tamilnadu, India*, 2013.
- [22] T. Rodseanglung, T. Ratana and M. Phongaksorn, "Effect of TiO_2 incorporated with Al_2O_3 on the Hydrodeoxygenation and Hydrodenitrogenation CoMo Sulfide catalysts," *Energy Procedia*, vol. 79, pp. 378 - 384, 2015.
- [23] E. Guibal, C. Milot, and J. M. Tobin, "Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, pp. 1454-1463, 1998.
- [24] R. P. J. J. Rietra, T. Hiemstra, and W. H. Riemsdijk, "The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 63, pp. 3009-3015, 1999.

- [25] R. Terzian and N. Serpone, "Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization of xylenols by illuminated TiO_2 in oxygenated aqueous media," *Journal of Photochemistry Photobiology A*, vol. 89, pp. 163–175, 1995.
- [26] N. S. Langeroodi, Z. Farhadraresh and A. D. Khalaji, "Optimization of adsorption parameters for Fe (III) ions removal from aqueous solutions by transition metal oxide nanocomposite," *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 11, pp. 404-413, 2018.
- [27] C. Namasivayam and D. Sangeetha, "Removal of Molybdate from water by adsorption onto ZnCl_2 activated coir pith carbon," *Bioresource Technology*, vol. 97, pp. 1194-1200, 2006.
- [28] N. Sato and M. Mori, "Cloud point extraction of Cu(II) using a mixture of Triton X-100 and dithizone with a salting-out effect and its application to visual determination," *Talanta*, vol. 117, pp. 376-381, 2013.
- [29] N. Pourreza and M. Ghomi, "Simultaneous cloud point extraction and spectrophotometric determination of carmoisine and brilliant blue FCF in food samples," *Talanta*, vol. 84, pp. 240–243, 2011.
- [30] R. Gürkan, U. Aksoy, H. I. Ulusoy and M. Akçay, "Determination of low levels of molybdenum (VI) in food samples and beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry," *Journal of food composition and analysis*, vol. 32, pp. 74-82, 2013.
- [31] P. Liang, Q. Li and R. Liu, "Determination of trace molybdenum in biological and water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation and preconcentration on immobilized titanium dioxide nanoparticles," *Microchimica Acta*, vol. 164, pp. 119-124, 2009.
- [32] M. Khajeh and K. Dastafkan, "Removal of molybdenum using silver nanoparticles from water samples: Particle swarm optimization–artificial neural network," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 3014-3018, 2014.

Ngày nhận bài: 29/09/2021

Ngày chấp nhận đăng: 15/12/2021