

# PHÁT TRIỂN PHƯƠNG PHÁP UV-VIS DỰA TRÊN PHỨC SCANDIUM-PLUMBAGIN ĐỂ XÁC ĐỊNH SCANDIUM TRONG MẪU PHÂN BÓN VÔ CƠ: TỐI ƯU HÓA VÀ ỨNG DỤNG

Đến toà soạn: 31/12/2025

Đỗ Tâm Nhân<sup>1</sup>, Lê Văn Tán<sup>2\*</sup>, Lê Thị Thanh Trân<sup>3</sup>, Nguyễn Lê Anh<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Viện Nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt

<sup>2</sup> Khoa Kỹ thuật Hóa học, Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>3</sup> Khoa Hóa học và Môi trường, Đại học Đà Lạt

\*E-mail: [levantan@iuh.edu.vn](mailto:levantan@iuh.edu.vn)

## SUMMARY

### DEVELOPMENT OF A UV-VIS SPECTROPHOTOMETRIC METHOD BASED ON THE SCANDIUM-PLUMBAGIN COMPLEX FOR THE DETERMINATION OF SCANDIUM IN INORGANIC FERTILIZER SAMPLES

A UV-Vis spectroscopic method based on the complex formation reaction between  $Sc^{3+}$  ions and plumbagin was developed to determine scandium content in inorganic fertilizers. The formation of the Sc-Plumbagin complex was confirmed through UV-Vis absorption spectroscopy with a characteristic absorption band at 500 nm. Factors influencing the complex formation process and measurement were systematically investigated; optimal conditions were determined to include pH 5.5, plumbagin concentration of  $10^{-3}$  M, complexation time of 5 minutes with a stability of at least 45 minutes, and an acetonitrile:water solvent system at a ratio of 1:2 (v/v). Under these conditions, the absorbance of the complex showed a good linear relationship with  $Sc^{3+}$  concentration in the range of 1-45 ppm, with a correlation coefficient  $R^2 = 0.9988$ . The method has a detection limit of 0.24 ppm, a quantification limit of 0.71 ppm, and the repeatability and accuracy meet the requirements of quantitative analysis. Analysis of real-world inorganic fertilizer samples showed that the proposed method is feasible, low-cost, and suitable for the determination of scandium by UV-Vis spectroscopy.

**Keywords:** Lanthanide complexes;  $\beta$ -diketone; singlet oxygen.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Scandium (Sc) là một kim loại chuyển tiếp thuộc nhóm các nguyên tố đất hiếm, hiện được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp và công nghệ cao như chế tạo hợp kim nhôm-scandium, xúc tác, linh kiện điện tử và công nghệ năng lượng [1]. Trong những năm gần đây, scandium cũng bắt đầu nhận được sự quan tâm trong lĩnh vực nông nghiệp, đặc biệt là trong các loại phân bón vô cơ và chế phẩm bổ sung vi lượng, do khả năng ảnh hưởng đến quá trình sinh trưởng, phát triển và trao đổi chất của cây trồng [2,3]. Việc xây dựng các phương pháp phân tích phù hợp

để xác định  $Sc^{3+}$  trong phân bón vô cơ có ý nghĩa quan trọng cả về mặt khoa học lẫn thực tiễn.

Hiện nay, việc xác định Sc chủ yếu được thực hiện bằng các kỹ thuật phân tích hiện đại như quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP-OES) [4,5], khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS) [6,7]. Mặc dù các kỹ thuật này cho độ nhạy và độ chính xác cao, chúng thường đòi hỏi thiết bị đắt tiền, chi phí vận hành lớn và quy trình phân tích tương đối phức tạp. Những hạn chế này làm giảm khả năng ứng dụng rộng rãi của các phương pháp trên trong các phòng thí nghiệm phân tích thông thường.

Plumbagin (PLB) (5 - hydroxy - 2 - methyl - 1,4 - naphthoquinone) là một hợp chất quinon có nguồn gốc tự nhiên, sở hữu các nhóm chức hydroxyl và carbonyl trong cấu trúc phân tử, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phối trí với nhiều ion kim loại [8–12]. Một số nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng PLB có khả năng tạo phức tương đối bền với các ion kim loại hóa trị cao, kèm theo sự thay đổi rõ rệt về đặc tính quang phổ [13,14]. Việc ứng dụng PLB như một thuốc thử trong phân tích quang phổ UV-Vis đối với ion  $Sc^{3+}$  vẫn còn ít. Trong công trình trước [14], chúng tôi đã phát hiện đã phát hiện được phức chọn lọc của PLB và  $Sc^{3+}$  có độ hấp thụ cực đại ở bước sóng 510nm. Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển phương pháp phân tích nhằm định lượng Sc trong các mẫu phân bón vô cơ.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất, thuốc thử

Plumbagin được mua từ Công ty Sigma-Aldrich (Singapore), các hóa chất khác như ethanol, metanol, DMSO, acetonitrile (ACN), chất chuẩn dung dịch Scandium 1000 ppm,  $HNO_3$ , NaOH và tất cả các muối nitrat của các kim loại trong nghiên cứu này được mua từ Merck (Đức). Nước khử ion được sử dụng trong nghiên cứu này. PLB dung dịch được đựng trong chai thủy tinh Hồ phách và giữ mát. HCl hoặc NaOH loãng dùng để điều chỉnh độ pH của dung dịch.

### 2.2. Thiết bị

Máy UV-Vis Hitachi F-2700 (Nhật Bản).

Máy đo pH Hana HI 2210 (Mỹ)

Bếp điện HP-30D (Hàn Quốc)

Cân phân tích sartorius 224i-1S (Đức)

### 2.3. Phương pháp phân tích

#### Chuẩn bị mẫu:

Mẫu phân bón vô cơ được nghiền thành kích thước hạt 0,075 mm và đồng nhất bằng phương pháp chia tư. Hai phần tư đối diện được kết hợp để thu được mẫu phân tích, trong khi phần vật liệu còn lại được giữ lại làm phần tham chiếu. Mẫu phân tích được nghiền tiếp trong cối mã não thành bột mịn và sấy khô ở  $100 \pm 5^\circ C$  đến khối lượng không đổi, sau đó được bảo quản trong bình hút ẩm.

#### Phân hủy mẫu:

**Phân bón vô cơ:** Cân chính xác khoảng  $5,0000 \pm 0,0001$  g mẫu phân bón vô cơ chứa các nguyên tố đất hiếm vào cốc thủy tinh chịu nhiệt. Loại bỏ các thành phần chính (N, P, K) bằng cách hòa tan mẫu trong nước cất dưới sự khuấy liên tục. Điều chỉnh độ pH lên trên 7 bằng  $NH_4OH$ , dẫn đến sự kết tủa của phần đất hiếm. Lọc hỗn hợp qua giấy lọc mịn, tốc độ chảy chậm, và chuyển phần cặn vào chén nung Teflon, sau đó sấy khô trên bếp điện.

Phần cặn khô được làm ẩm bằng vài giọt nước, sau đó thêm 0,5 mL  $HClO_4$  70%. Đun nóng nhẹ hỗn hợp trên bếp điện cho đến khi xuất hiện khói  $HClO_4$  dày đặc. Nếu vẫn còn các hạt không tan, thêm 5,0 mL HF 48% và tiếp tục đun nóng cho đến khi ngừng xuất hiện khói  $HClO_4$ . Quá trình này được lặp lại khi cần thiết. Thành cốc được tráng bằng nước cất, và tiếp tục đun nóng cho đến khi hết khói trắng. Sau đó, thêm 5,0 mL dung dịch HCl 1:1 và làm bay hơi ba lần để loại bỏ hoàn toàn  $HClO_4$  và chuyển hóa tất cả các muối thành chloride. Phần cặn chloride thu được được hòa tan trong 20,0 mL dung dịch HCl 10% và chuyển định lượng vào cốc 250 mL. Sau khi tráng cốc bằng nước cất, hỗn hợp được đun sôi cho đến khi thu được dung dịch trong, sau đó được lọc qua giấy lọc định tính chảy chậm. Phần cặn được rửa 8-10 lần với dung dịch HCl 1%, và dịch lọc được thu lại (Dung dịch 1).

Giấy lọc chứa phần cặn không tan được đặt trong chén nung bạch kim và nung sơ bộ ở 700-750 °C trong 30 phút. Sau đó, phần cặn được trộn với Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (gấp sáu lần khối lượng của nó) và nung chảy bằng cách tăng dần nhiệt độ từ 750 °C đến 1000 °C trong 30-40 phút. Sau khi làm nguội, chén nung được nhúng ngay vào nước lạnh, và chất nóng chảy được hòa tan trong 100 mL nước cất bằng cách đun nhỏ lửa. Hỗn hợp được lọc qua giấy lọc nhanh, và kết tủa được rửa bằng dung dịch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1%, sau đó hòa tan lại trong vài mililit dung dịch HCl 10% để thu được Dung dịch 2. Dung dịch 1 và 2 được trộn lẫn, làm bay hơi đến gần khô, và định mức đến 20 mL bằng nước cất.

Các mẫu trắng được chuẩn bị song song với các mẫu phân bón vô cơ chứa đất hiếm.

**Mẫu phân bón lá:** Cân chính xác khoảng 5,0000 ± 0,0001 g mẫu phân bón lá vào cốc thủy tinh chịu nhiệt 100 mL. Để axit hóa mẫu, thêm 5,0 mL HNO<sub>3</sub> 10%. Nếu xuất hiện hiện tượng đục, đun sôi nhẹ dung dịch hoặc xử lý thêm 1 mL HNO<sub>3</sub> 1:1 để đảm bảo phân hủy hoàn toàn chất hữu cơ. Hỗn hợp được làm bay hơi trên bếp điện cho đến khi không còn khói axit nitric trắng đặc, cho thấy lượng axit dư đã được loại bỏ. Phần cặn thu được sau đó được hòa tan trong dung dịch HNO<sub>3</sub> 2% và chuyển định lượng vào bình định mức 20 mL. Dung dịch cuối cùng được định mức đến vạch bằng nước cất, thu được dung dịch có nồng độ axit tổng thể khoảng 2% HNO<sub>3</sub>.

Mẫu trắng được chuẩn bị tương tự song song với mẫu phân bón vô cơ chứa đất hiếm.

## 2.4. Tối ưu hóa các điều kiện thí nghiệm

### 2.4.1. Khảo sát tín hiệu hấp thụ của phức

Sự thay đổi tín hiệu hấp thụ của phức Sc-PLB theo nồng độ ion Sc<sup>3+</sup>, lấy lần lượt 0,5 mL; 1,5 mL và 3,0 mL dung dịch

chuẩn Sc<sup>3+</sup> 100 ppm cho vào ba bình định mức 10 mL, sau đó thêm dung dịch PLB 10<sup>-3</sup> M, điều chỉnh pH = 4 - 7 và định mức đến vạch.

Phổ hấp thụ UV-Vis của các dung dịch được ghi nhận trong khoảng 200 - 800 nm. Sự xuất hiện và cường độ của các dải hấp thụ đặc trưng được dùng để đánh giá khả năng tạo phức và lựa chọn bước sóng đo thích hợp.

### 2.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của dung môi và tỉ lệ dung môi với H<sub>2</sub>O

PLB được hòa tan trong các dung môi ACN, EtOH, MeOH và DMSO. Lấy 3,0 mL dung dịch Sc<sup>3+</sup> 100 ppm vào các bình định mức 10 mL, thêm dung dịch PLB 10<sup>-3</sup> M tương ứng, điều chỉnh pH = 4 - 7 và định mức đến vạch. Sau 5 phút, đo hấp thụ UV-Vis tại 500 nm để đánh giá ảnh hưởng của dung môi. Sau khi chọn dung môi thích hợp, tiếp tục khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ dung môi/H<sub>2</sub>O (1:1, 1:2, 1:3 và 1:4) trong cùng điều kiện và đo tại 500 nm.

### 2.4.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ thuốc thử PLB

Ảnh hưởng của nồng độ PLB (10<sup>-5</sup>; 10<sup>-4</sup> và 10<sup>-3</sup> M) đến quá trình tạo phức được khảo sát bằng cách cho 1,0 mL dung dịch Sc<sup>3+</sup> 100 ppm vào bình định mức 10 mL, thêm dung dịch PLB 10<sup>-3</sup> M, điều chỉnh pH = 4 - 7 và định mức đến vạch. Sau 5 phút, đo mật độ quang tại 500 nm để chọn nồng độ PLB phù hợp.

### 2.4.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH được khảo sát trong khoảng 4 - 7 bằng cách lấy 3,0 mL dung dịch Sc<sup>3+</sup> 100 ppm, thêm dung dịch PLB 10<sup>-3</sup> M, điều chỉnh pH bằng NaOH và HCl, định mức đến vạch. Sau 5 phút, đo mật độ quang tại 500 nm để xác định pH tối ưu.

#### **2.4.5. Khảo sát độ bền của phức theo nhiệt độ và thời gian**

Độ bền của phức Sc-PLB được khảo sát trong khoảng thời gian từ 5 đến 45 phút. Dung dịch khảo sát được chuẩn bị bằng cách lấy 3,0 mL dung dịch chuẩn Sc<sup>3+</sup> 100 ppm, thêm dung dịch PLB, điều chỉnh pH = 5,5 và định mức đến vạch. Sau các khoảng thời gian xác định, mật độ quang của các dung dịch được đo tại bước sóng 500 nm.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ bền của phức Sc-PLB được khảo sát trong khoảng 25-40 °C. Các dung dịch phức được gia nhiệt trên bếp có điều chỉnh nhiệt độ và duy trì ở các mức nhiệt độ khảo sát. Sau đó, mật độ quang của các dung dịch được đo tại bước sóng 500 nm. Các điều kiện thí nghiệm khác được giữ không đổi.

#### **2.4.6. Khảo sát ảnh hưởng của các ion kim loại khác**

Lấy 3,0 mL dung dịch của từng ion kim loại khảo sát (B<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> và SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> và Ln<sup>3+</sup>) cho vào bình định mức 10 mL, thêm dung dịch PLB, điều chỉnh pH = 5,5 và định mức đến vạch. Sau 5 phút tiến hành đo mật độ quang tại 500 nm để đánh giá ảnh hưởng của các ion cản trở đến tín hiệu hấp thụ của phức Sc-PLB.

#### **2.4.7. Thẩm định phương pháp**

##### **Xác định giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp**

Để đánh giá giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp, một thí nghiệm thêm chất chuẩn vào mẫu đã được tiến hành bằng cách sử dụng mẫu phân bón gốc vô cơ (mã: PBG.VC0) với hàm lượng Sc đã được xác định trước là 3,10 ppm. Một lượng chuẩn Sc đã biết (Cspike = 1,0 ppm) được thêm vào mẫu. Mẫu phân bón gốc vô cơ được

phân hủy bằng axit, lọc và chuyển vào bình định mức 10,0 mL, sau đó hút 0,1 mL dung dịch chuẩn Sc 100 ppm và thêm nước cất khử ion đến vạch.

Tiếp theo, 1,0 mL dung dịch mẫu thu được được hút bằng pipet vào một bình định mức 10,0 mL khác, và dung dịch thuốc thử PLB được thêm vào đến vạch. Sau khi cho phản ứng diễn ra trong 5 phút, mật độ quang được đo ở bước sóng 500 nm.

Giới hạn phát hiện của phương pháp được tính như sau: MDL = giá trị t của tiêu chuẩn Student x độ lệch chuẩn (SD). Với độ tin cậy 98%, giá trị t = 3,143. MQL = 10 x SD (gần đúng) [15]

##### **Xác nhận giá trị MQL**

Để xác nhận giá trị MQL, một thí nghiệm thêm chất chuẩn vào mẫu được thực hiện bằng cách sử dụng mẫu phân bón gốc vô cơ (mã: PBG.VC0) với hàm lượng Sc đã được xác định trước đó là 3,10 ppm. Mẫu được thêm 1,0 ppm chất chuẩn Sc (Cspike = 1,0 ppm) để xác minh khả năng thu hồi định lượng ở mức MQL. Sau đó, mẫu được thêm chất chuẩn được xử lý bằng axit, lọc và chuyển định lượng vào bình định mức 10,0 mL. Tiếp theo, thêm 0,1 mL dung dịch chuẩn Sc 100 ppm vào bình và điều chỉnh thể tích đến vạch bằng nước cất khử ion. Sau đó, chuyển 1,0 mL dung dịch mẫu thu được vào một bình định mức 10,0 mL khác và thêm dung dịch thuốc thử PLB đến vạch. Sau 5 phút, mật độ quang được ghi lại ở bước sóng 500 nm.

##### **Độ lặp lại của phương pháp**

Các mẫu phân bón gốc vô cơ được thêm vào ba nồng độ dung dịch chuẩn Sc (1,0, 5,0 và 10,0 ppm) và được phân tích trong cùng điều kiện thí nghiệm.

Đối với mỗi mức nồng độ, tiến hành 6 lần thí nghiệm lặp lại (n = 6). Giá trị trung bình, độ lệch chuẩn (SD) và độ lệch

chuẩn tương đối (RSD, %) được tính toán để đánh giá độ chính xác trong cùng một lần chạy của phương pháp. Độ lặp lại được đánh giá theo hướng dẫn của AOAC [16] bằng phương trình sau:

$$RSD_r \% \leq C^{-0.15} \quad (1)$$

### **Xác định khoảng tuyến tính**

Lấy 0,1-4,5 mL dung dịch chuẩn Sc 100 ppm cho vào bình định mức 10 mL. Sau đó, thêm dung dịch PLB đến vạch định mức. Sau 5 phút, đo mật độ quang ở bước sóng 500 nm. Vẽ đường hiệu chuẩn bằng cách biểu diễn mật độ quang theo nồng độ Sc (C, ppm).

### **Độ tái lập của phương pháp**

Để đánh giá độ tái lập của phương pháp, hai loạt thí nghiệm độc lập được kiểm tra ở hai thời điểm khác nhau. Trong mỗi loạt, mẫu phân bón gốc vô cơ được thêm dung dịch chuẩn Sc ở ba nồng độ (1,0, 5,0 và 10,0 ppm) nằm trong khoảng tuyến tính của đường cong hiệu chuẩn. Tất cả các phân tích được thực hiện trong điều kiện thiết bị, thuốc thử và thời gian giống hệt nhau. Sau đó, kết quả được so sánh để đánh giá độ chính xác giữa các lô của phương pháp, được biểu thị bằng độ lệch chuẩn tương đối (RSD, %) giữa hai lần thí nghiệm [16].

### **Ước lượng độ không đảm bảo đo**

Mẫu được đo ít nhất 20 lần trong các thời điểm khác nhau để đánh giá độ lặp lại của phương pháp [16]. Độ không đảm bảo đo được tính bằng phương trình sau:

$$U_t \% = t_{\alpha, k} \times CV(\%) \quad (2)$$

Trong đó:

$U_t$ : Độ không đảm bảo đo tổng (%)

CV: Hệ số biến thiên của kết quả đo (%)

$t_{\alpha, k}$ : Giá trị tra bảng với mức ý nghĩa  $\alpha = 0,05$ ; bậc tự do  $k = n-1$

n: số lần phân tích lặp lại

### **Xác định hiệu suất thu hồi**

Để đánh giá hiệu suất thu hồi của phương pháp đề xuất, các mẫu phân bón gốc vô cơ được thêm chuẩn Sc ở ba nồng độ: thấp (1,0 ppm), trung bình (5,0 ppm) và cao (10,0 ppm) - trong phạm vi tuyến tính của đường cong hiệu chuẩn. Mỗi nồng độ thêm vào được phân tích sáu lần trong điều kiện thí nghiệm giống hệt nhau. Phần trăm thu hồi trung bình và độ lệch chuẩn tương ứng được tính toán để đánh giá độ chính xác của phương pháp.

Hệ số thu hồi  $R_m$  được xác định bằng phương trình sau:

Hệ số thu hồi ( $R_{m1}, R_{m2}, R_{m3}$ )

$$\text{với } R_m = \frac{C_{\text{obs}} - C_{\text{native}}}{C_{\text{spike}}} \quad (3)$$

Trong đó:

$C_{\text{obs}}$ : nồng độ chất phân tích đo được sau khi thêm chuẩn vào mẫu thực;

$C_{\text{native}}$ : nồng độ chất phân tích ban đầu có sẵn trong mẫu;

$C_{\text{spike}}$ : nồng độ chất chuẩn được thêm vào mẫu.

## **3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

### **3.1. Tối ưu hóa các điều kiện thí nghiệm**

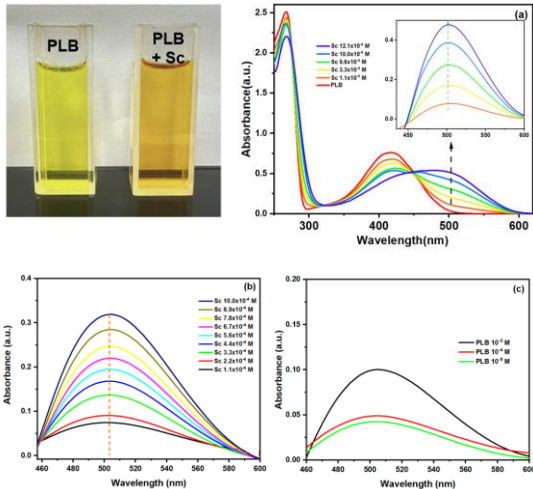
#### **Tín hiệu hấp thụ của phức và ảnh hưởng nồng độ PLB**

Trong môi trường axit, PLB tự do thể hiện bước sóng hấp thụ đặc trưng tại 420 nm. Khi có mặt ion  $Sc^{3+}$ , cường độ hấp thụ này giảm đồng thời xuất hiện sự dịch chuyển bước sóng cực đại về vùng 500 nm (hình 1a). Dung dịch chuyển màu từ vàng nhạt sang vàng cam, cho thấy sự hình thành phức giữa  $Sc^{3+}$  và PLB.

Khi tăng nồng độ ion  $Sc^{3+}$ , cường độ đỉnh hấp thụ tại 500 nm tăng tương ứng (hình 2b), chứng tỏ tín hiệu hấp thụ của phức phụ thuộc vào nồng độ  $Sc^{3+}$ . Đây là cơ sở quan trọng cho việc ứng dụng phức Sc-

PLB trong phân tích định lượng.

Quan sát phổ UV-Vis của phức Sc-PLB ở các nồng độ PLB khác nhau (hình 2c), tại nồng độ PLB  $10^{-3}$  M, tín hiệu thu được rõ ràng, ổn định và được chọn cho tất cả các nghiên cứu tiếp theo.



**Hình 1.** (a) Phổ hấp thụ của PLB và Sc-PLB trong môi trường axit, mẫu trắng là nước cất;

(b) Phổ hấp thụ của Sc-PLB trong môi trường axit khi tăng nồng độ Sc, mẫu trắng là nước cất;

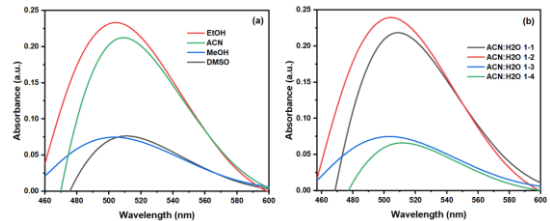
(c) Phổ hấp thụ của Sc-PLB trong môi trường axit khi tăng nồng độ PLB, mẫu trắng là nước cất.

### Ảnh hưởng của dung môi và tỉ lệ dung môi với $H_2O$

Ảnh hưởng của độ phân cực dung môi đến phản ứng tạo phức giữa  $Sc^{3+}$  và PLB được khảo sát đầu tiên bằng cách sử dụng các dung môi khác nhau (hình 2a). Trong số các dung môi khảo sát, acetonitrile (ACN) cho tín hiệu hấp thụ cao và ổn định, với độ lặp lại tốt, đồng thời ít chịu ảnh hưởng bởi sự nhiễu của các ion kim loại khác. Ngoài ra, ACN có độ nhớt thấp và khả năng hòa tan phù hợp đối với phức chất Sc-PLB, do đó được lựa chọn làm dung môi cho các nghiên cứu tiếp theo.

Khi khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi ACN:H<sub>2</sub>O (hình 2b), cường độ hấp thụ đạt giá trị cực đại tại tỷ lệ ACN:H<sub>2</sub>O = 1:2 (v/v). Điều này cho thấy tại tỷ lệ này,

dung môi cung cấp sự cân bằng tối ưu giữa khả năng hòa tan của phối tử PLB và môi trường thuận lợi cho quá trình hình thành phức giữa PLB và ion  $Sc^{3+}$ . Ở tỷ lệ ACN:H<sub>2</sub>O = 1:1 (v/v), hàm lượng ACN cao làm tăng sự solvat hóa của ion  $Sc^{3+}$  bởi các phân tử dung môi, dẫn đến sự cạnh tranh giữa dung môi và phối tử PLB trong quá trình phối hợp, làm giảm hiệu quả tạo phức và do đó cường độ hấp thụ thấp. Ngược lại, khi hàm lượng nước tăng lên (tỷ lệ 1:3 và 1:4 v/v), độ hòa tan của PLB giảm và môi trường dung môi kém thuận lợi cho tương tác phối hợp, làm suy giảm sự hình thành phức Sc-PLB, dẫn đến mật độ hấp thụ quang giảm đáng kể. Do đó, tỷ lệ ACN:H<sub>2</sub>O là 1:2 (v/v) đã được chọn cho tất cả các nghiên cứu tiếp theo.



**Hình 2.** (a) Phổ hấp thụ của Sc-PLB trong môi trường axit với các dung môi khác nhau;

(b) Phổ hấp thụ của Sc-PLB trong môi trường axit với các tỷ lệ ACN:H<sub>2</sub>O khác nhau.

### Ảnh hưởng của pH

Trong khoảng pH từ 5,0 đến 6,0 (hình 3a), tín hiệu hấp thụ thu được có giá trị cao và ổn định, cho thấy đây là vùng pH thuận lợi cho quá trình tạo phức. Đặc biệt, tại pH = 5,5, phức Sc-PLB cho cường độ hấp thụ lớn nhất. Ở các giá trị pH thấp hơn, sự proton hóa các nhóm chức có khả năng phối hợp của PLB làm suy giảm khả năng cho điện tử, từ đó hạn chế sự hình thành phức với ion  $Sc^{3+}$ , dẫn đến cường độ hấp thụ thấp. Ngược lại, tại pH cao hơn, sự thủy phân và tạo các dạng hydroxo của  $Sc^{3+}$  có thể xảy ra, làm giảm nồng độ ion  $Sc^{3+}$  tự do tham gia phản ứng tạo phức, đồng thời ảnh hưởng đến độ ổn

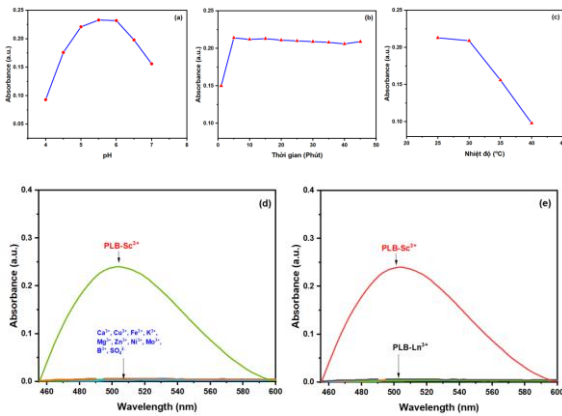
định của phức, dẫn đến sự suy giảm tín hiệu hấp thụ. Do đó, pH = 5,5 được lựa chọn là điều kiện tối ưu cho tất cả các nghiên cứu tiếp theo.

**Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng**

Kết quả cho thấy (Hình 3b) tín hiệu hấp thụ ổn định sau khoảng 5 phút kể từ khi trộn và duy trì gần như không đổi trong ít nhất 45 phút, cho thấy quá trình tạo phức diễn ra nhanh và phức thu được có độ ổn định tốt. Khi nhiệt độ tăng, mật độ quang của phức giảm dần (hình 3c). Do đó, nhiệt độ phòng (20-30 °C) được lựa chọn cho các phép đo phân tích tiếp theo.

**Ảnh hưởng của các ion kim loại khác**

Kết quả cho thấy khi bổ sung các ion B<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> và SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ở nồng độ cao gấp mười lần so với Sc<sup>3+</sup>, tín hiệu hấp thụ của phức Sc-PLB hầu như không thay đổi, với độ lệch nhỏ hơn 5% (Hình 3d). Ngoài ra, ảnh hưởng của các ion đất hiếm khác (Ln<sup>3+</sup>) cũng được đánh giá (Hình 3e) và không ghi nhận sự nhiễu đáng kể.



**Hình 3.** (a) Ảnh hưởng của pH đến sự tạo phức; (b) Ảnh hưởng của thời gian đến sự tạo phức; (c) Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự tạo phức; (d), (e) Ảnh hưởng của các ion cản trở đến sự tạo phức

Từ các kết quả khảo sát các điều kiện tối ưu cho quá trình tạo phức và đo phổ UV-

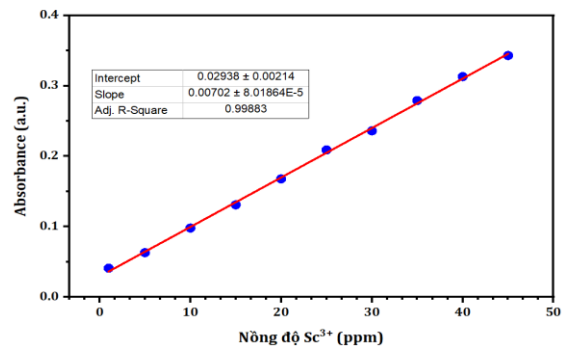
Vis của phức Sc-PLB được xác định như sau: nồng độ PLB 10<sup>-3</sup> M; dung môi acetonitrile với tỷ lệ ACN:H<sub>2</sub>O = 1:2 (v/v); pH = 5,5; nhiệt độ phòng (20–30 °C); thời gian phản ứng tối thiểu 5 phút. Trong các điều kiện này, phức Sc-PLB cho tín hiệu hấp thụ ổn định tại 500 nm và không bị ảnh hưởng đáng kể bởi các ion kim loại cản trở, chứng tỏ phương pháp có tính ổn định và chọn lọc tốt.

**3.2. Kết quả thẩm định phương pháp phân tích**

Hiệu suất phân tích của phương pháp UV-Vis đề xuất để xác định Sc<sup>3+</sup> đã được thẩm định một cách có hệ thống theo các hướng dẫn của AOAC, bao gồm khoảng tuyến tính, độ nhạy, độ chính xác, độ đúng và độ không đảm bảo của phép đo.

**Khoảng tuyến tính**

Đường chuẩn thu được (hình 4) cho thấy mối quan hệ tuyến tính tốt giữa mật độ quang và nồng độ Sc<sup>3+</sup> trong khoảng 1-45 ppm. Dữ liệu thực nghiệm phù hợp với mô hình hồi quy tuyến tính, với hệ số tương quan cao (R<sup>2</sup> = 0,9988), chứng tỏ tính tuyến tính tốt của phương pháp trong khoảng khảo sát.



**Hình 4.** Đường cong hiệu chuẩn của phương pháp.

**Độ nhạy (MDL và MQL)**

Giới hạn phát hiện phương pháp (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) được xác định dựa trên các tiêu chí thống kê và tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu theo hướng dẫn của

AOAC. Kết quả cho thấy MDL và MQL lần lượt là 0,24 ppm và 0,71 ppm (bảng 1), khẳng định khả năng phát hiện  $Sc^{3+}$  ở nồng độ vết.

**Độ chính xác (độ lặp lại và độ tái lập)**

Độ chính xác trong ngày (độ lặp lại) và giữa các ngày (độ tái lập) được đánh giá tại các mức nồng độ thấp, trung bình và cao. Các giá trị độ lệch chuẩn tương đối ( $RSD_r$  và  $RSD_R$ ) đều thấp hơn giới hạn chấp nhận của AOAC (bảng 1), cho thấy phương pháp có độ chính xác tốt và độ chính xác trung gian đạt yêu cầu.

**Độ đúng**

Độ đúng của phương pháp được đánh giá thông qua đánh giá thu hồi bằng cách thêm chuẩn  $Sc^{3+}$  ở các mức 1,0, 5,0 và 10 ppm. Độ thu hồi thu được dao động từ 99,6% đến 102,2%, nằm trong khoảng chấp nhận của AOAC (80-110%), chứng tỏ phương pháp có độ đúng cao và phù hợp cho phân tích mẫu thực.

**Độ không đảm bảo đo mở rộng của phép đo**

Độ không đảm bảo đo mở rộng của phương pháp được xác định là  $U = 2,62\%$ , cho thấy độ tin cậy cao của kết quả phân tích.

**Bảng 1.** Bảng kết quả từ quá trình thẩm định phương pháp

TT	Thông số thẩm định	Kết quả thẩm định	
		Nồng độ thẩm định	Giá trị thu được
1	Giới hạn phát hiện MDL		MDL = 0,24
2	Giới hạn định lượng MQL		MQL = 0,71
3	Độ lặp lại $RSD_r$	Thấp	1,59
		Trung bình	0,81
		Cao	1,49
4	Độ tái lập lại $RSD_R$	Thấp	1,58
		Trung bình	1,16
		Cao	1,24
5	Độ thu hồi	$C_{spike}$	99,9
		1,0 ppm	
		$C_{spike}$	102,2
		5,0 ppm	
6	Độ không đảm bảo đo mở rộng (%)	$C_{spike}$	99,6
		10 ppm	
		$U = 2,62$	

**3.3. Ứng dụng phân tích mẫu phân bón thực tế**

Kết quả định lượng Sc trong các mẫu thực

bằng phương pháp UV-Vis được so sánh với phương pháp ICP-MS bằng phép kiểm t-Student cho mẫu ghép ở mức tin cậy 95%. Kết quả cho thấy không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa hai phương pháp ( $p > 0,05$ ), chứng tỏ phương pháp UV-Vis cho kết quả tương đương với ICP-MS.  $Sc^{3+}$  đã được định lượng thành công trong năm mẫu phân bón vô cơ; các giá trị thu được phù hợp tốt với kết quả tham chiếu bằng ICP-MS (Bảng 2), qua đó khẳng định độ chính xác và độ tin cậy của phương pháp. Với quy trình đơn giản, tính chọn lọc và độ nhạy cao, cùng yêu cầu thiết bị chi phí thấp, phương pháp đề xuất phù hợp cho việc giám sát Sc thường quy trong các nền mẫu thực tế.

**Bảng 2.** Bảng kết quả phân tích mẫu được so sánh với phương pháp ICP-MS

TT	Ký hiệu mẫu	Sc (ppm)	
		ICP-MS	UV-Vis
1	PBG.VC0	3,10 ± 0,10	3,04 ± 0,08
2	PBG.VC1	13,20 ± 0,29	13,19 ± 0,35
3	PBL.VC1	1,07 ± 0,05	0,98 ± 0,03
4	PBL.VC2	1,18 ± 0,04	1,21 ± 0,03
5	PBL.VC3	1,28 ± 0,04	1,32 ± 0,03

Ghi chú: kí hiệu PBG.VC là phân bón gốc vô cơ; kí hiệu PBL.VC là phân bón lá vô cơ.

**4. KẾT LUẬN**

Nghiên cứu đã phát triển thành công một phương pháp phân tích quang phổ hấp thụ UV-Vis dựa trên phản ứng tạo phức giữa ion  $Sc^{3+}$  và PLB nhằm xác định hàm lượng scandium trong phân bón vô cơ. Kết quả cho thấy PLB tạo phức bền với  $Sc^{3+}$ , có dải hấp thụ đặc trưng tại bước sóng 500 nm, cho phép áp dụng trong phân tích định lượng. Các điều kiện tạo phức và đo quang đã được khảo sát và tối ưu hóa, trong đó dung môi acetonitrile cho tín hiệu ổn định, pH tối ưu là 5,5, tỷ lệ ACN:H<sub>2</sub>O = 1:2 (v/v), nồng độ thuốc thử  $10^{-3}$  M; phức hình thành ổn định sau 5

phút và duy trì độ bền trong ít nhất 45 phút.

Phương pháp cho mối quan hệ tuyến tính tốt giữa độ hấp thụ và nồng độ  $\text{Sc}^{3+}$  trong khoảng 1-45 ppm, với giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng lần lượt là 0,24 ppm và 0,71 ppm. Độ lặp lại, độ tái lặp và hiệu suất thu hồi đáp ứng các tiêu chí đánh giá theo AOAC và phương trình Horwitz, chứng tỏ phương pháp có độ chính xác và độ đúng cao. Các ion kim loại thường gặp trong nền phân bón vô cơ không gây ảnh hưởng đáng kể đến tín hiệu phân tích, thể hiện tính chọn lọc của phương pháp. Kết quả phân tích mẫu thực tế bằng UV-Vis phù hợp tốt với ICP-MS. Phép kiểm t-Student cho mẫu ghép ở mức tin cậy 95% cho thấy không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa hai phương pháp ( $p > 0,05$ ), khẳng định độ tin cậy của phương pháp UV-Vis. Với ưu điểm về tính chọn lọc, độ nhạy và yêu cầu thiết bị đơn giản, phương pháp có tiềm năng ứng dụng trong kiểm nghiệm chất lượng phân bón và nghiên cứu sự hiện diện của scandium trong các nền mẫu nông nghiệp.

**Lời cảm ơn:** Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt, Trung tâm Dịch vụ và Phân tích CASE, Trường Đại học Công nghiệp tp. HCM đã cung cấp các điều kiện thí nghiệm và vật liệu nghiên cứu cần thiết.

**Cam kết:** Tôi xin cam đoan đây là công trình của nhóm nghiên cứu và chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] T. Dorin, M. Ramajayam, A. Vahid, and T. Langan, "Aluminium Scandium Alloys," in *Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Recent Advances*, Elsevier, 2018, pp. 439–494. doi: 10.1016/B978-0-08-102063-0.00012-6.

- [2] M. S. Rahman, S. M. Hossain, M. T. Rahman, and M. Kabir, "Analysis of Iron, Scandium, Samarium, and Zinc in Commercial Fertilizers and the Chemistry behind the Stability of These Metals in the Fertilizers," *J Agric Chem Environ*, vol. 08, no. 03, pp. 155–171, 2019, doi: 10.4236/jacen.2019.83013.
- [3] F. Elbasan, C. Ozfidan-Konakci, E. Yildiztugay, and M. Kucukoduk, "Rare-earth element scandium improves stomatal regulation and enhances salt and drought stress tolerance by up-regulating antioxidant responses of *Oryza sativa*," *Plant Physiology and Biochemistry*, vol. 152, pp. 157–169, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.PLAPHY.2020.04.040.
- [4] S. Cerutti, L. A. Escudero, J. A. Gasquez, R. A. Olsina, and L. D. Martinez, "On-line preconcentration and vapor generation of scandium prior to ICP-OES detection," *J Anal At Spectrom*, vol. 26, no. 12, pp. 2428–2433, Dec. 2011, doi: 10.1039/c1ja10175g.
- [5] J. Jerez, A. C. Isaguirre, C. Bazán, L. D. Martinez, and S. Cerutti, "Determination of scandium in acid mine drainage by ICP-OES with flow injection on-line preconcentration using oxidized multiwalled carbon nanotubes," *Talanta*, vol. 124, pp. 89–94, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.talanta.2014.02.028.
- [6] M. Pazos Mariño, E. Abad Peña, H. Argota Coello, and M. S. Pomares-Alfonso, "Determination of lanthanum, scandium, and yttrium in complex geological samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry," *Spectroscopy Letters*, vol. 54, no. 2, pp. 122–132, 2021, doi: 10.1080/00387010.2020.1867587.
- [7] K. Fu *et al.*, "Determination of 18 Trace Elements in 10 Batches of the Tibetan Medicine Qishiwei Zhenzhu Pills by Direct Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry," *Evidence-Based*

- Complementary and Alternative Medicine*, vol. 2022, no. 1, p. 8548378, 2022.
- [8] M. Tan, Y. Liu, X. Luo, Z. Chen, and H. Liang, "Antioxidant activities of plumbagin and its Cu (II) complex," *Bioinorg Chem Appl*, vol. 2011, 2011, doi: 10.1155/2011/898726.
- [9] Z. F. Chen *et al.*, "Synthesis, characterization and preliminary cytotoxicity evaluation of five Lanthanide(III)-Plumbagin complexes," *J Inorg Biochem*, vol. 105, no. 3, pp. 426–434, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2010.12.003.
- [10] C. Spoerlein-Guettler, K. Mahal, R. Schobert, and B. Biersack, "Ferrocene and (arene)ruthenium(II) complexes of the natural anticancer naphthoquinone plumbagin with enhanced efficacy against resistant cancer cells and a genuine mode of action," *J Inorg Biochem*, vol. 138, pp. 64–72, 2014, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2014.04.020.
- [11] P. Appadurai and K. Rathinasamy, "Plumbagin-silver nanoparticle formulations enhance the cellular uptake of plumbagin and its antiproliferative activities," *IET Nanobiotechnol*, vol. 9, no. 5, pp. 264–272, 2015.
- [12] L. Tabrizi and H. Chiniforoshan, "Ruthenium(II) p-cymene complexes of naphthoquinone derivatives as antitumor agents: A structure–activity relationship study," *J Organomet Chem*, vol. 822, pp. 211–220, 2016, doi: 10.1016/j.jorganchem.2016.09.003.
- [13] N. Van Thoi, T. N. M. An, N. Q. Hung, P. Van Tat, and L. Van Tan, "The spectroscopic properties and capability of a new and selective complex of Ti-Plumbagin for analyzing titanium in sand samples," *Microchemical Journal*, vol. 194, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.microc.2023.109221.
- [14] D. T. Nhan, L. Van Tan, L. T. T. Tran, T. T. T. Huong, L. T. Tho, and P. Van Tat, "A novel sensitive scandium-plumbagin complex: Characterization and fluorescence spectrophotometric application for scandium determination in ceramic samples," *Microchemical Journal*, vol. 214, Jul. 2025, doi: 10.1016/j.microc.2025.113914.
- [15] "ERDC/ITL SR-17-1 'Publications of the U.S. Army Engineer Research and Development Center: October 1999-December 2015,'" 1999. [Online]. Available: [www.erdcl.usace.army.mil](http://www.erdcl.usace.army.mil).
- [16] "AOAC Official Methods of Analysis (2016), Guidelines for Standard Method Performance Requirements, Appendix F".