

**XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI CÁC HALOGEN (F, Cl, Br)
TRONG MỘT SỐ MẪU QUẶNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT THỦY
PHÂN KẾT HỢP ĐIỆN CỰC CHỌN LỌC ION**

Đến tòa soạn 15 - 3 - 2016

Nguyễn Thị Kim Dung

Trung tâm Phân tích, Viện Công nghệ xạ hiếm

SUMMARY

**SIMULTANEOUS DETERMINATION OF HALOGEN (F, Cl, Br) IN SOME
ORE SAMPLES BY USING PYROHYDROLYSIS
AND ION SELECTIVE ELECTRODES**

The study on simultaneously quantitative determination of halogen (F, Cl, Br) in some ore samples by using pyrohydrolysis technique followed by ion selective electrode measurement has been carried out firstly in the Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements (ITRRE). The recovery of all studied halides in a standard reference material (SRM) QM3 based on bastnesite matrix at 1000°C reached nearly 99%. The analytical procedure was then applied for the determination of these above-mentioned halides in Apatite, Boxite, Fluorite and Pyrite samples with the relatively standard deviation of all measurement existed within 10%. It is thus capable to employ this new approach for further study of other volatile elements in several solid samples.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các nguyên tố thuộc nhóm halogen (trừ Astatini-At là nguyên tố phóng xạ) có mặt trong nhiều mẫu quặng địa chất với cấp hàm lượng khác nhau, từ vết đến nhiều phần trăm.[1] Để xác định chúng, thông thường phải tách ra khỏi nền mẫu

dùng các kỹ thuật phân hủy mẫu với Na_2CO_3 và định lượng bằng phương pháp sắc ký ion [1,2,3] và ICP-MS (đối với clo và brom) [4]. Halogen trong mẫu đất được chiết vào nước và chuẩn độ điện hóa với detector điện cực chọn lọc.[5] Halogen trong các mẫu địa hóa

sau khi tách khỏi nền nhờ kỹ thuật nhiệt thủy phân với chất xúc tiến V_2O_5 , được định lượng bằng phương pháp kích hoạt neutron (clo, brom, iot) và điện hóa dùng điện cực chọn lọc (flo) [6].

Cát lỏi cuốn hơi và nhiệt thủy phân là những kỹ thuật chính được dùng để tách các halogen ra khỏi mẫu đá, khoáng, quặng, đất, cát, bùn, trầm tích, mẫu sinh học, mẫu lỏng.[7] Dụng cụ tách halogen được tạo ra trên cơ sở tính chất hóa học của các hợp chất hydro-halogenua (HX) dễ bay hơi ở nhiệt độ phòng, và các ion halogen dễ bị tách ra khỏi các hợp chất của chính nó.[8]

Ở nước ta, khoáng sản có trữ lượng lớn như bôxít, quặng sắt, đất hiếm, apatít thường chứa một lượng nhỏ các nguyên tố nhóm halogen, chủ yếu là flo, clo, brom. Việc nghiên cứu định lượng chúng thường được đặt ra khi chế biến, xử lý quặng nói trên. Mặt khác, quy trình cát lỏi cuốn hơi nước để tách loại các nguyên tố nhóm halogen ra khỏi mẫu quặng khá phức tạp do phải chuyển dạng mẫu rắn sang lỏng. Năm 2012, thiết bị nhiệt thủy phân được nhóm nghiên cứu tại Trung tâm phân tích, Viện Công nghệ xạ hiếm thiết kế theo sơ đồ mô phỏng từ tài liệu tham khảo và đặt hàng hãng sản xuất đơn chiếc để sử dụng nghiên cứu tách các halogen ra khỏi mẫu rắn.[9] Các nghiên cứu trong công trình này được thực hiện bằng thiết bị nhiệt thủy phân kết hợp với đo

nồng độ các halogen trong dung dịch nước nhờ điện cực trao đổi ion.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thuốc thử

Hóa chất, thuốc thử sử dụng cho nghiên cứu là loại tinh khiết phân tích. Nước cất dùng cho thí nghiệm là loại khử ion. Các dung dịch chuẩn ion F, Cl, Br nồng độ 1,000 mg/ml do hãng Merck, CHLB Đức sản xuất. Dung dịch ổn định lực ion do hãng sản xuất điện cực cung cấp.

2.2. Trang thiết bị, dụng cụ

Thiết bị nhiệt thủy phân (hình 1) được đặt hàng chế tạo tại hãng HTM REETZ GmbH Hochttemperatur-Öfen-CHLB Đức dựa trên thiết kế của nhóm nghiên cứu. Ống phản ứng được chế tạo bằng vật liệu Pt-Rh, đặt trong lò hai vùng nhiệt, điều khiển theo chương trình gồm các giai đoạn:

- + Gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ cần nghiên cứu
- + Giữ nhiệt độ của lò trong thời gian cần nghiên cứu
- + Giảm nhiệt độ lò về nhiệt độ phòng.

Thiết bị điện cực chọn lọc do hãng Oakton sản xuất.

Các điện cực chọn lọc F, Cl, Br là loại điện cực tổ hợp gồm

điện cực đo và điện cực so sánh. Điện cực được chuẩn bị theo quy trình hướng dẫn của nhà sản xuất trước khi đo.



*Hình 1. Thiết bị nhiệt thủy phân
(Lò ống hai vùng nhiệt LK 1200-25-350-2)*

Các dụng cụ cần thiết khác cho thực nghiệm được hiệu chuẩn (cân) trước khi sử dụng.

2.3. Tiến hành thực nghiệm

Mẫu quặng (khối lượng khoảng 0,001 đến 0,5 gam, tùy theo hàm lượng các nguyên tố) sau khi nghiền mịn, sấy khô, bảo quản trong bình hút ẩm ở nhiệt độ phòng, được cân chính xác trên cân phân tích Mettler (AS 163) đến 1×10^{-5} gam, chuyển định lượng vào thuyền mẫu Pt. Đặt thuyền vào lòng ống phản ứng. Lắp bình cầu chứa nước, chốt khóa nối ống phản ứng với cổ thạch anh, đồng thời nhúng ngập đầu ống thu dung dịch (bằng thạch anh) vào cốc chứa 10ml nước cất khử ion. Đun nước ở bình phun hơi nước, đồng thời bật chương trình nhiệt phân. Chương trình nhiệt độ và thời gian gia nhiệt tương ứng được đặt trước theo yêu cầu nghiên cứu. Căn cứ kết quả nghiên cứu với các mẫu hóa chất tinh khiết, thời gian nhiệt thủy phân flo hoàn toàn khoảng 30 phút, trong khi nhiệt thủy phân clo kéo dài khoảng 40 phút. [9] Do đó trong

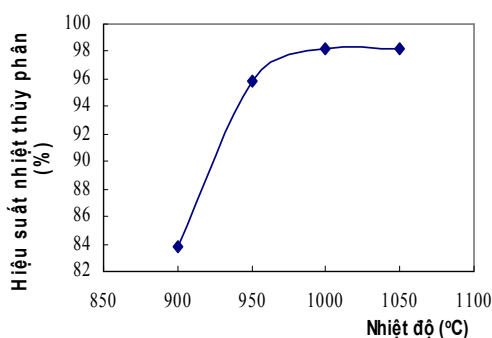
phần thực nghiệm này, chúng tôi cố định thời gian nghiên cứu là 45 phút để đảm bảo hiệu suất thu hồi không phụ thuộc thời gian nhiệt thủy phân.

Sau khi phản ứng xong, thu dung dịch mẫu để đo nồng độ các ion nhóm halogen bằng các điện cực chọn lọc ion tương ứng. Dung dịch ổn định lực ion cho clo hay brom là dung dịch NaNO_3 5M. Dung dịch ổn định lực ion cho flo là dung dịch TISAB. Dung dịch chuẩn chứa các nồng độ ion halogen khác nhau từ thấp đến cao được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn gốc 1,000 mg/ml. Dựng đường chuẩn xác định nguyên tố, biểu diễn mối liên hệ giữa điện thế và logarit nồng độ theo phương trình $E = K + S \log C$ trong đó E là điện thế tính bằng mV; K là hệ số phụ thuộc nền; S chính là hệ số $t_{\text{ga}} = -59,2$ (theo lý thuyết của phương trình Nerst).

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu sự phụ thuộc hiệu suất tách F, Cl, Br trong mẫu chuẩn quặng đất hiếm theo nhiệt độ

Mẫu quặng đất hiếm SRM QM3 (được chế tạo từ tinh quặng đất hiếm Basnesite Đông Pao, Việt Nam) đã được phân tích tại các phòng thí nghiệm của Nhật Bản, có bảng số liệu thành phần được công bố (báo cáo của Tập đoàn dầu, khí và kim loại quốc gia Nhật Bản-JOGMEC) được sử dụng làm mẫu chuẩn so sánh. Mẫu QM3 được sử dụng để nghiên cứu sự phụ thuộc hiệu suất nhiệt thủy phân flo vào nhiệt độ nhiệt phân. Căn cứ thành phần hóa học của quặng bastnesite dạng flo-cacbonat đất hiếm, flo trong mẫu chủ yếu tồn tại dạng hợp chất với đất hiếm, và bari, bên cạnh hợp chất với canxi và một số nguyên tố khác.



Hình 2. Sự phụ thuộc hiệu suất nhiệt thủy phân vào nhiệt độ

Hình 2 biểu diễn mối tương quan phụ thuộc đó. Tại nhiệt độ 900°C, hiệu suất thu hồi flo khoảng 84%, nhưng khi nâng nhiệt độ thêm 50°C, đến 950 °C, có đến 96% flo thoát khỏi mẫu, và tại 1000°C, đã thu được 98% flo. Tuy nhiên, nâng thêm 50°C nữa, đến mức 1050°C, hàm lượng flo trong dung dịch

thu được không tăng lên. Thực nghiệm đã tiến hành lặp lại nhiều lần ở mức nhiệt độ này, kết quả ổn định. Do vậy, điều kiện nhiệt thủy phân flo trong mẫu chuẩn đất hiếm QM3 được cố định ở mức nhiệt độ 1000°C.

Với các thí nghiệm khảo sát hiệu suất tách clo và brom từ mẫu QM3, điều kiện thực nghiệm hoàn toàn tương tự, nhưng lượng cân của mẫu khoảng 0,1 gam (chính xác đến 1×10^{-5} gam). Kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng để đạt được hiệu suất tách clo cao, đạt đến khoảng 98%, nhiệt độ cần thiết đặt cho hệ thiết bị làm việc là 1050°C, còn điều kiện nhiệt thủy phân brom tương tự như đối với flo.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của chất xúc tiến phản ứng V_2O_5 đến hiệu suất nhiệt thủy phân F, Cl, Br

Vai trò của chất xúc tiến (accelerator) trong phản ứng nhiệt thủy phân là tạo tác nhân trung gian với các nguyên tố halogen [10], làm giảm nhiệt độ nhiệt thủy phân và cho hiệu suất thu hồi cao. Dựa vào kết quả nghiên cứu trước đây [8,9], V_2O_5 được chọn cho nghiên cứu này. Mẫu QM3 sau khi cân vào thuyền Pt được trộn với một lượng bột oxit vanadi (V_2O_5) tinh khiết (0,5 gam) và đưa vào ống phản ứng. Khảo sát tại nhiệt độ nhiệt thủy phân 950 °C cho thấy hiệu suất thu hồi flo, clo, brom tương tự như trường hợp không dùng chất xúc tiến. Kết quả khảo sát ghi ở bảng 1.

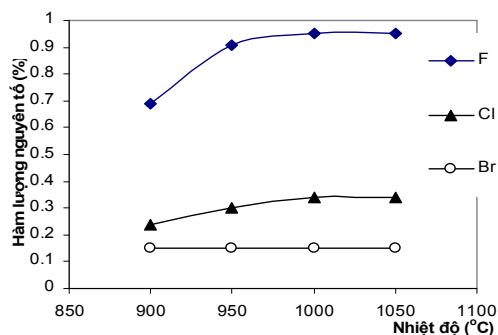
Bảng 1. Kết quả khảo sát vai trò của chất xúc tiến

Thí nghiệm	Hiệu suất tách flo (%)	Hiệu suất tách clo (%)	Hiệu suất tách brom (%)
Không có mặt V_2O_5	95,78	94,87	92,11
Có mặt V_2O_5	95,79	94,92	92,11

Như vậy, việc thêm chất xúc tiến phản ứng đối với mẫu quặng đất hiếm khi tiến hành nhiệt thủy phân ở 950°C không làm tăng nồng độ flo, clo và brom so với thí nghiệm không dùng chất xúc tiến, hay nói cách khác chất xúc tiến không có vai trò đối với phản ứng nhiệt thủy phân quặng đất hiếm.

3.4. Nghiên cứu xác định hàm lượng F, Cl, Br trong mẫu quặng apatit

Tiến hành tách các nguyên tố halogen trong mẫu quặng apatit theo quy trình vừa nghiên cứu với mẫu quặng đất hiếm chuẩn. Lượng cân mẫu trong trường hợp này khoảng 0,05g với độ chính xác đến 1×10^{-5} gam do hàm lượng các nguyên tố halogen không quá nhỏ. Kết quả khảo sát quá trình nhiệt thủy phân phụ thuộc nhiệt độ được chỉ ra ở hình 3 sau đây.



Hình 3. Nhiệt thủy phân mẫu quặng Apatit ở các nhiệt độ khác nhau

Kết quả phân tích mẫu quặng apatit cho thấy hàm lượng halogen phụ thuộc vào nhiệt độ tương tự như trường hợp quặng đất hiếm. Ở 1000°C hàm lượng flo, clo, brom thu được gần như hoàn toàn. Tăng nhiệt độ thêm, hàm lượng của chúng gần như không đổi. Do đó để tách định lượng flo, clo khỏi mẫu apatit, cần nhiệt độ lò 1000°C là đủ để phản ứng diễn ra hoàn toàn.

3.5. Nghiên cứu xác định hàm lượng F, Cl, Br trong mẫu quặng boxit

Do hàm lượng các nguyên tố halogen trong quặng boxit khá nhỏ, lượng cân mẫu trong trường hợp này được lấy lớn hơn đáng kể để đảm bảo độ lặp lại của kết quả phân tích. Trong tất cả các thí nghiệm, khối lượng mẫu cân là 0,5 g với độ chính xác đến 1×10^{-5} gam. Thí nghiệm được tiến hành tại các chương trình nhiệt độ khác nhau. Kết quả khảo sát được chỉ ra ở bảng sau.

*Bảng 2. Hàm lượng các halogen tách khỏi mẫu quặng Boxit
ở nhiệt độ khác nhau*

Thí nghiệm	Nhiệt độ	Hàm lượng F (%)	Hàm lượng Cl (%)	Hàm lượng Br (%)
1	900 ⁰ C	0,011	0,019	0,020
2	950 ⁰ C	0,016	0,029	0,021
3	1000 ⁰ C	0,019	0,032	0,021
4	1050 ⁰ C	0,019	0,032	0,021

Kết quả trên cho thấy ở 1000⁰C hàm lượng flo, clo, brom thu được ở mẫu quặng boxit là gần như hoàn toàn vì tăng nhiệt độ thêm, hàm lượng các nguyên tố này hầu như không thay đổi. Do đó có thể thấy rằng nhiệt độ 1000⁰C là đủ để tách định lượng flo, clo, brom khỏi mẫu quặng boxit.

3.6. Nghiên cứu xác định hàm lượng F, Cl, Br trong mẫu quặng fluorit

Thí nghiệm được tiến hành tương tự như đối với các loại quặng đã khảo sát. Do hàm lượng flo trong mẫu quặng khá cao, lượng cân mẫu chỉ từ 5 đến 10 mg, với độ chính xác phép cân đến 1×10^{-5} gam. Tốc độ dòng hơi phun vào ống phản ứng được điều chỉnh sao cho đuôi hoàn toàn flo ra khỏi ống sau khoảng một giờ phản ứng và làm nguội lò. Kết quả thực nghiệm cho thấy, ở nhiệt độ 1000⁰C hàm lượng flo, clo, brom thu được ở mẫu fluorit là gần như hoàn toàn. Tăng nhiệt độ thêm, hàm lượng các nguyên tố này hầu như không thay

đổi. Hàm lượng flo trong mẫu fluorit thu được tương đối cao khoảng 38,65%, và giá trị này phù hợp với các kết quả do các phòng thí nghiệm khác phân tích bằng phương pháp trắc quang trên cơ sở tạo phức với các “lắc” màu của Zr-Xylen da cam, hoặc La-Alizarin, hoặc Zr-Solochrom cyanit R [11] sau khi phân hủy mẫu nhờ nung chảy với Na₂CO₃, trong khi hàm lượng Cl và Br khá thấp, tương ứng với các giá trị 1,38 và 0,58 %.

3.7. Nghiên cứu xác định hàm lượng F, Cl, Br trong mẫu quặng pyrit

Lượng cân mẫu quặng pyrit được lấy khoảng 0,05 g với độ chính xác phép cân đến 1×10^{-5} gam. Trong mẫu quặng pyrit, hàm lượng clo và brom lớn hơn nhiều so với hàm lượng flo. Do đó, để đảm bảo độ đúng, khi định lượng flo trong mẫu quặng pyrit, thông thường lượng cân được lấy cao gấp khoảng 5 lần so với lượng cân khi định lượng Cl hoặc Br. Thí nghiệm được lặp lại theo

sự tăng nhiệt độ nhiệt thủy phân trong điều kiện cố định thời gian và dòng hơi

nước phun vào ống phản ứng. Kết quả nghiên cứu ở bảng 3.

Bảng 3. Hàm lượng các halogen tách khỏi mẫu quặng pyrit ở nhiệt độ khác nhau

Thí nghiệm	Nhiệt độ	Hàm lượng F (%)	Hàm lượng Cl (%)	Hàm lượng Br (%)
1	900 ⁰ C	0,029	1,21	0,239
2	950 ⁰ C	0,044	1,62	0,251
3	1000 ⁰ C	0,056	1,84	0,252
4	1050 ⁰ C	0,057	1,85	0,252

Kết quả trên cho thấy ở 1000⁰C hàm lượng flo, clo và brom thu được ở mẫu quặng pyrit là gần như hoàn toàn. Nhiệt độ tăng thêm không làm tăng hàm lượng các nguyên tố này. Do đó có thể thấy rằng khi tách flo, clo và brom khỏi mẫu quặng pyrit cần nhiệt độ 1000⁰C để phản ứng diễn ra hoàn toàn.

3.8. Xác định hàm lượng halogen (F, Cl, Br) trong một số mẫu quặng

Bảng 4: Kết quả phân tích halogen trong một số mẫu quặng

Mẫu quặng	Hàm lượng F (%)	Hàm lượng Cl (%)	Hàm lượng Br (%)
Bastnezit	6,87 ± 0,23	0,38 ± 0,06	0,086 ± 0,002
Apatit	0,95 ± 0,08	0,34 ± 0,04	0,152 ± 0,017
Boxit	0,019 ± 0,009	0,03 ± 0,02	0,021 ± 0,004
Fluorit	38,64 ± 1,42	1,38 ± 0,3	0,581 ± 0,028
Pyrit	0,056 ± 0,001	1,81 ± 0,9	0,252 ± 0,033

Kết quả cho thấy độ lệch chuẩn của số liệu là nhỏ, phương pháp nhiệt thủy phân cho độ chụm phù hợp, đáng tin cậy để sử dụng xác định hàm lượng các halogen trong mẫu quặng có thành phần đa lượng khác nhau. Mặt khác, việc định lượng flo trong một số loại quặng, khoáng thường gặp khó khăn do dạng tồn tại của flo trong hợp chất với kim loại kiềm, kiềm thổ (thuộc nhóm nhiệt

thủy phân chậm). Bằng phương pháp vừa nghiên cứu flo vẫn bị tách ra ở nhiệt độ 1000⁰C trong dòng hơi nước, dễ dàng đo định lượng với điện cực chọn lọc ion.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp nhiệt thủy phân lần đầu tiên được xây dựng ở nước ta với mục đích tách phân tích các halogen trong đối tượng mẫu rắn. Các mẫu quặng tự

nhiên chứa hàm lượng halogen khác nhau với nhiều cấp đã được phân tích bằng phương pháp nhiệt thủy phân kết hợp điện cực chọn lọc ion đạt độ chụm cao, đáp ứng yêu cầu của một phương pháp phân tích. Với những kết quả thu được, đã mở ra hướng nghiên cứu mới, cho phép áp dụng quy trình chúng tôi đề xuất để phân tích các halogen trong mẫu quặng có chứa florua của các kim loại kiềm và kiềm thổ (nhóm thủy nhiệt phân chậm) mà không cần thông qua quá trình xử lý mẫu phức tạp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Balcone-Boissard, A. Michel, and B. Villemant (2009) “*Simultaneous Determination of Fluorine, Chlorine, Bromine and Iodine in Six Geochemical Reference Materials Using Pyrohydrolysis, Ion Chromatography and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*”, *Geostandards and Geoanalytical Research*, Vol. **33**, No. 4, 477-485
2. S. Jeyakumar, V.V.Raut, K.L. Ramakumar (2008) “*Simultaneous Determination of Borate, Chloride, and Fluoride in Nuclear Fuels employing ion chromatography (IC) after their extraction by pyrohydrolysis*”, *Talanta*, **76**, 1246-1251
3. T. Denis Rice (1988) “*Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion selective electrode measurement*” *Talanta*, Vol. 35, No. 3, pp. 173-178.
4. Osterlund H, Rodushkin I, Ylinenjärvi K, Baxter DC., (2009) “*Determination of total chlorine and bromine in solid wastes by sintering and inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry*”, **29**(4):1258-64. doi: 10.1016, E-pub 2008 Dec 16.
5. Alexandra M. R. Ferreira, António O. S. S. Rangel, José L. F. C. Lima, (1996) “*Determination of chloride in soils by flow injection potentiometric pseudo-titration*” *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, Vol. **27**, Issue 5-8, 1437-1445;
6. M. Langenauer, U. Krahenbuhl, V. Furrer, A. Wytenbach, (1992) “*Determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine in seven geochemical reference samples*”, *Geostandards Newsletter*, Vol. **16** No. 1 pp. 41-44
7. A.Farzaneh and G.Troll (1977) “*Pyrohydrolysis for the rapid determination of small and large amounts of fluorine in fluorides, silicate minerals and rocks using an ion-selective electrode*”, *Geochemical Journal*, Vol.11, pp 177-181;
- 8 Nguyễn Thị Kim Dung và các cộng sự (2011) Báo cáo tổng kết đề tài khoa học cấp cơ sở, Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, CS09/03-06;
9. Nguyễn Thị Kim Dung và các cộng sự (2013) Báo cáo tổng kết đề tài khoa học cấp Bộ, Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, CB11/03-01;
10. NARDOZZI, M.J., LEWIS, L.L. *Pyrolytic separation and determination of fluoride in raw materials*, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1261-1264.
11. T.R. Crompton, “*Determination of Anions*”, *A guide for the Analytical Chemist*, Springer, 1996, 104-125;