

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI URAN VÀ THORI TRONG QUẶNG MỎ PÀ LỪA BẰNG PHƯƠNG PHÁP ICP-MS

Đến tòa soạn

Nguyễn Mạnh Hùng, Trần Anh Dũng, Vũ Anh Tuấn, Trần Thị Thúy

Viện Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

SUMMARY

STUDY ON THE PROCESS OF SIMULTANEOUS DETERMINATION OF U AND THORI ORE SAMPLES OF PA LUA MINING USING ICP_MS

In this paper, the process of simultaneous determination of U and Th has been investigated by ICP-MS method. The method showed good performance in the concentration range from 3 to 10⁵ ppb. The LODs were 3.173 and 2.603 ppb for U and Th respectively. The LOQs were 10.58 and 9.68 ppb for U and Th respectively. Spike recoveries were from 101 to 110% and the repeatabilities were lower than 5% RSD. The method has been applied for investigation and exploration of U and Th at Pa Lua mining.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay uran, thori và các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) có vai trò rất quan trọng trong các ngành công nghiệp, làm nguyên liệu chính cho các ngành năng lượng, các nhà máy điện hạt nhân nguyên tử, các ngành công nghiệp vật liệu tạo ra các vật liệu có khả năng chống lại sự ăn mòn trong các môi trường khác nhau ở nhiệt độ cao [1, 2]. Việc khảo sát phân tích, đánh giá hàm lượng uran, thori và các NTĐH trong quặng thô, trong chế biến và sản phẩm thương mại đóng vai trò quan trọng. Phương pháp phân tích cảm ứng cao tần plasma ghép nối khối phổ (ICP- MS) là một trong những phương pháp phân tích hiện đại nhất hiện nay, phân tích được đồng thời và nhanh các nguyên tố ở dạng vết có độ chính xác cao, ít bị ảnh hưởng bởi các nguyên tố khác, có khoảng động học rất rộng [3, 4]. Do vậy, việc nghiên cứu xây dựng phương pháp xác định U, Th và các NTĐH trong quặng bằng kỹ thuật ICP-MS là rất cần thiết.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu qui trình xác định đồng thời U và Th bằng phương pháp ICP-MS.

2. THỰC NGHIỆM

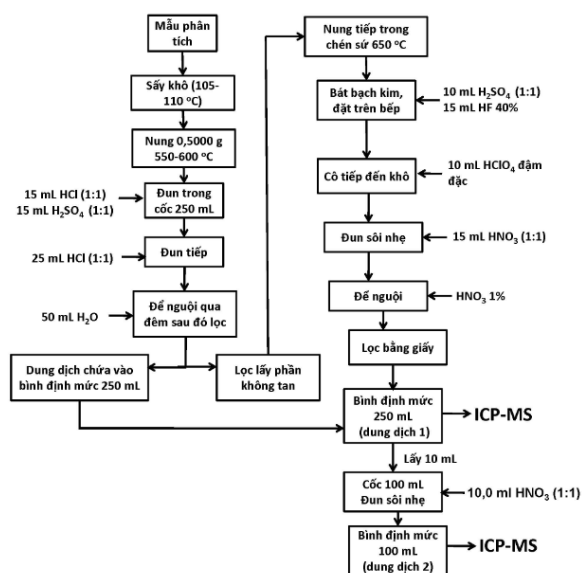
2.1. Hóa chất, thiết bị

Các hóa chất sử dụng pha phân hủy mẫu gồm HCl (37%; $d = 1,19\text{g/ml}$), H_2SO_4 (98%; $d = 1,84\text{g/ml}$), HF (40%), HNO_3 (65%; $d = 1,39\text{g/ml}$), HClO_4 (70%) đều là hóa chất siêu tinh khiết của hãng Merck. Các dung dịch chuẩn đơn nguyên tố uran, thori được cung cấp bởi hãng Merck. Nước cất dùng trong tất cả các thực nghiệm xử lý và phân tích mẫu đều đạt chất lượng $18,2\text{ M}\Omega$; $\text{TOC} < 10\text{ }\mu\text{g/ml}$.

Thiết bị phân tích khối phổ ICP-MS 7700 của hãng Agilent Technologies (Mỹ) có khả năng cho phép sử dụng các loại khí H_2 , He, Xe, Kr làm khí mang.

2.2. Chuẩn bị mẫu

Qui trình chuẩn bị mẫu được đưa ra ở sơ đồ trên hình 1. Mẫu đem phân tích phải có cỡ hạt $\leq 0,074\text{ mm}$ và được sấy khô trước đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ $105 \div 110\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2h. Cân chính xác $0,5\text{ g}$ mẫu ($\pm 0,0001\text{g}$) trên cân phân tích cho vào mẫu vào chén sứ đốt ở nhiệt độ $550 \div 600\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2h. Chuyển mẫu vào cốc 250 ml, thêm vào cốc chứa mẫu 15 ml HCl (1:1) và 15 ml H_2SO_4 (1:1). Đậy nắp kính đồng hồ đặt cốc lên bếp điện đun nhẹ, lấy cốc ra để nguội tia nắp kính đồng hồ (bỏ nắp kính đồng hồ ra) và tia xung quanh cốc, sau đó đặt lên bếp điện đến thoát hết SO_3 , lấy ra để nguội. Thêm vào 25 ml HNO_3 (1:1) đậy nắp kính đồng hồ đun sôi nhẹ, lấy ra tia nắp kính và xung quanh cốc để nguội, thêm vào 50 ml nước cất lạnh hoặc nước đá, khuấy đều, để cách đêm. Lọc qua giấy lọc băng xanh vào bình định mức 250 ml. Rửa phần không tan trên giấy lọc đến hết màu vàng, để khô giấy lọc và phần không tan, cho vào chén sứ đốt ở nhiệt độ $650\text{ }^\circ\text{C}$ đến cháy hết giấy lọc (không còn tàn đen). Lấy ra để nguội chuyển vào bát bạch kim. Thêm vào 10 ml H_2SO_4 (1:1) + 15 ml HF 40%, đặt lên bếp điện bốc đến thoát hết SO_3 . Tiếp tục thêm 10 ml HClO_4 đậm đặc cô đến khô, lấy xuống để nguội thêm vào 15 ml HNO_3 (1:1) đun sôi nhẹ (không được bắn mẫu), lấy ra để nguội dùng thìa thủy tinh cọ rửa bát bạch kim bằng dung dịch HNO_3 1 % vào cốc 250 ml, để cách đêm, lọc qua giấy lọc băng xanh vào bình định mức 250 ml chứa dung dịch ban đầu, rửa giấy lọc đến hết màu vàng, giấy lọc và phần không tan bỏ đi. Dùng nước cất định mức đến vạch và lắc đều (dung dịch 1). Lấy chính xác 10,00 ml (tùy vào hàm lượng các nguyên tố có trong mẫu) vào cốc 100 ml, cô khô (không được cháy), cho vào 10,0 ml HNO_3 (1:1) đun sôi nhẹ đến tan trong. Để nguội và định mức vào bình 100 ml bằng nước cất siêu sạch (dung dịch 2), lắc đều đem phân tích trên máy khối phổ ICP-MS để xác định U và Th.



Hình 1. Sơ đồ chuẩn bị mẫu quặng cho phân tích ICP-MS

2.3. Xây dựng đường chuẩn

Pha dung dịch chuẩn các nguyên tố đất hiếm, U và Th có các nồng độ 100; 200; 400; 800; 1600 ppb ($\mu\text{g/l}$) từ chất chuẩn vào bình định mức 50 ml trên nền axit HNO_3 2%. Lấy dung dịch chuẩn vào ống đo và để vào khay bộ lấy mẫu tự động AS (Automatic system). Quá trình phân tích U và Th được thực hiện trên hệ thiết bị Agilent 7700 $\times$ ICP-MS.

2.4. Đánh giá phương pháp bằng thống kê

+ Xác định giới hạn phát hiện LOD và giới hạn phân tích định lượng LOQ cho phân tích U và Th từ mẫu quặng:

Qui trình xác định LOD, LOQ của phương pháp được xác định theo phương pháp 3σ [5].

Mười dung dịch mẫu trắng chứa HNO_3 2% và một mẫu chuẩn nồng độ các nguyên tố 20 ppb U, Th; được xử lý cùng với chương trình dùng cho xử lý mẫu U, Th (thay 0,5 g mẫu bằng 0,5 ml dung dịch chuẩn). Mẫu sau khi phân hủy xong được định mức lên 50 ml. Nồng độ sau cùng của các nguyên tố trong dung dịch chuẩn là 20 ppb U, Th. Tất cả các mẫu được ghi phổ sử dụng chung một phương pháp điều khiển, thu nhận dữ liệu ICP-MS đã tối ưu.

+ Xác định độ tuyến tính của phương pháp:

Khoảng tuyến tính của mỗi nguyên tố ở mỗi số khối (m/z) khác nhau là khác nhau. Số khối phân tích nào có cường độ (số đếm trên giây, CPS) càng lớn thì khoảng tuyến tính càng hẹp. Do đó, để xác định U, Th ta phải xây dựng đường chuẩn để tìm khoảng tuyến tính của phép đo.

Để nghiên cứu và xác định khoảng tuyến tính khi phân tích U, Th, chúng tôi xây dựng đường chuẩn của U, Th ở các cấp nồng độ sau: 0; 10; 25; 50; 125; 250; 500; 1000;

2000; 5000; 10000 (ppb) từ dung dịch chuẩn 1000 µg/ml U và 1000 µg/ml Th trong môi trường HNO₃ 2%.

+ Khảo sát sai số và độ lặp lại của phép đo:

Để đánh giá sai số và độ lặp lại của phép đo, chúng tôi dựng đường chuẩn với 3 điểm chuẩn rồi thực hiện đo mỗi điểm chuẩn 10 lần.

Sai số được tính theo công thức:

$$\%x_{tb} = \frac{|(x_i - x_{ch})|}{x_{ch}} \times 100$$

Độ lặp lại phép đo tính theo công thức:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\sqrt{(x_i - x_{tb})^2})}{(n-1)}}$$

$$RSD = 100 \times \frac{S_r}{x_{tb}}$$

trong đó:

% x_{tb} : Sai số tương đối trung bình giữa các lần thử nghiệm (%)

S_r : Độ lệch chuẩn

RSD: Độ lệch tương đối (%)

x_{tb} : Giá trị trung bình của mẫu thử nghiệm

x_{ch} : Giá trị mẫu chuẩn tham chiếu được chấp nhận là đúng

2.5. Phân tích urani và thori trên hệ thống thiết bị ICP-MS

Lấy dung dịch 2 vào ống đo của bộ lấy mẫu tự động AS, để ống đo vào khay của AS. Mẫu trắng: sử dụng dung dịch axit HNO₃ 2 % làm mẫu trắng.

Phân tích mẫu trên hệ thống thiết bị ICP-MS Agilent 7700x.

2.6. Cách tính kết quả

Hàm lượng từng nguyên tố đất hiếm, U, Th được tính theo công thức:

$$\%M = 10^{-6} \times \frac{C}{G} \times 0,25 \times 10 \times 100$$

Trong đó:

10^{-6} : hệ số quy từ µg/l ra g/l;

C: nồng độ U, Th, ppb (µg/l);

G: khối lượng mẫu đem phân hủy, g;

Hệ số 0,25 là quy từ 250 ml ra lít;

Hệ số 10 là hệ số làm giàu

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chọn điều kiện phân hủy mẫu

Khi xác định U, Th bằng ICP – MS người ta có thể dùng môi trường axit HNO₃ hoặc HCl ít khi dùng H₂SO₄ và H₃PO₄. Mỗi axit có ưu nhược điểm riêng nhưng axit H₂SO₄ và H₃PO₄ có nhược điểm rất lớn là tạo thành kết tủa với nhiều ion, ảnh hưởng đến độ chính xác của các kết quả phân tích. Môi trường axit HNO₃ được chọn là môi trường nền tối ưu do nó ít có khả năng tạo thành các mảnh đa nguyên tử cùng với các điều kiện phân tích khác như nước, khí argon có thể gây ảnh hưởng cho quá trình phân tích. Hơn nữa, các dung dịch chuẩn hầu như được pha trong môi trường axit HNO₃ nên

axit này được chọn làm môi trường để xác định U, Th. Qua nghiên cứu và khảo sát, môi trường axit HNO₃ có nồng độ là 1-5% thích hợp cho xác định U, Th bằng ICP-MS.

3.2. Chọn đồng vị phân tích

Việc lựa chọn đồng vị phân tích dựa trên ba tiêu chí, đó là những đồng vị phổ biến nhất trong các đồng vị tự nhiên, sự ảnh hưởng bởi sự chèn khối phải không có hoặc bé nhất và sự hiệu chỉnh ảnh hưởng của các ion oxit phải đơn giản và càng ít càng tốt. Với các mẫu quặng chứa các nguyên tố phóng xạ và đắt hiếm, sau khi khảo sát chúng tôi đã lựa chọn đồng vị phân tích cho U và Th tương ứng là ²³⁸U và ²³²Th. Khi phân tích, máy chỉ thu tín hiệu của các đồng vị đã chọn theo nguyên tắc phân giải khối bằng bộ trường tứ cực. Với độ nhạy và độ phân giải rất cao của thiết bị ICP-MS, pic phổ của các nguyên tố U, Th thu được rất rõ nét. Các pic phổ có cường độ rất lớn ngay cả với dung dịch chuẩn U, Th có nồng độ thấp và các đồng vị đã chọn hầu như không có sự trùng lẫn nhau.

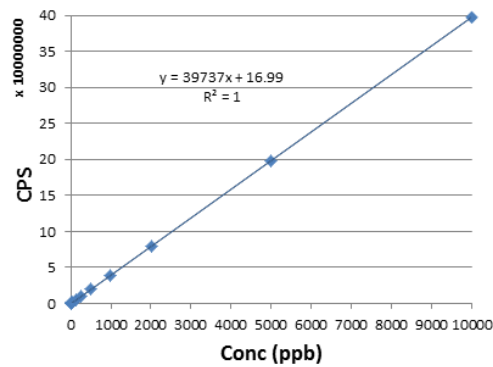
3.2. Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

Bảng 1. Kết quả xác định LOD, LOQ của U và Th

Số thí nghiệm	Nguyên tố	
	U	Th
1	19,759	19,814
2	20,234	20,124
3	20,052	19,832
4	21,396	21,945
5	18,114	19,214
6	20,37	20,425
7	19,985	19,875
8	21,345	21,125
9	18,437	18,986
10	19,686	20,235
$\bar{x}$	19,937	20,158
SD	1,0578	0,8677
LOD, ppt	3,173	2,603
LOQ, ppt	10,58	8,68

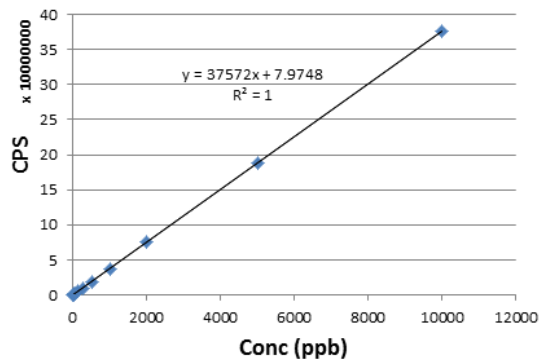
Kết quả xác định LOD, LOQ của U và Th được chỉ ra ở bảng 1. Giới hạn phát hiện LOD của U và Th lần lượt là 3,173 và 2,603 ppb, giới hạn phân tích định lượng của LOQ của U và Th lần lượt là 10,58 và 8,68 ppb. Như vậy, phương pháp này hoàn toàn phù hợp để xác định lượng vết và lượng siêu vết U và Th trong đối tượng là các mẫu quặng của Việt Nam.

3.2. Xác định khoảng tuyến tính của phương pháp



Hình 2. Đường chuẩn xác định U

Đường chuẩn của U, Th được chỉ ra ở hình 2 và 3. Qua kết quả nghiên cứu có thể kết luận rằng đường chuẩn của các nguyên tố U, Th tuyến tính bậc nhất trong khoảng rất rộng. Khoảng nồng độ từ $3 - 10^5$ ppb nằm trong vùng tuyến tính của phép đo.



Hình 3. Đường chuẩn xác định Th

3.3. Độ lặp lại và độ thu hồi của phương pháp

Để đánh giá sai số và độ lặp lại của phép đo, chúng tôi dựng đường chuẩn với 3 điểm chuẩn rồi thực hiện đo mỗi điểm chuẩn 10 lần. Sau khi tính toán kết quả, đối chiếu giá trị tính được với giá trị yêu cầu độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau theo AOAC [6] trong bảng 2.

Bảng 2. Độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau theo AOAC

TT	Hàm lượng %	Tỷ lệ chất	Đơn vị	RSD (%)
1	100	1	100%	1,3
2	10	10^{-1}	10%	1,8
3	1	10^{-2}	1%	2,7
4	$1. 10^{-1}$	10^{-3}	0,1 %	3,7
5	$1. 10^{-2}$	10^{-4}	100 ppm	5,3
6	$1. 10^{-3}$	10^{-5}	10 ppm	7,3
7	1.10^{-4}	10^{-6}	1 ppm	11
8	$1. 10^{-5}$	10^{-7}	100 ppb	15
9	$1. 10^{-6}$	10^{-8}	10 ppb	21
10	$1. 10^{-7}$	10^{-9}	1 ppb	30

Chúng tôi xây dựng đường chuẩn với 3 điểm chuẩn có nồng độ như sau: 0.5ppb, 25ppb, 50ppb (U, Th). Kết quả tính sai số và độ lặp lại của phép đo U, Th được trình bày trong bảng 3.

Kết quả khảo sát cho thấy ở điểm đầu đường chuẩn (1 ppb) có sai số lớn nhất, sai số ở điểm 25 ppb và 50 ppb là tương đối nhỏ. Điều này có thể giải thích là do khoảng tuyến tính của phép đo ICP-MS rất rộng (theo kết quả phần 3.2), điểm 1 ppb khá gần cận dưới của khoảng tuyến tính nên có sai số lớn; còn hai điểm 25 ppb và 50 ppb được coi là nằm giữa khoảng tuyến tính nên sai số nhỏ và xấp xỉ nhau. Đối chiếu độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ (1 ppb, 25 ppb, 50 ppb) theo AOAC là 15 - 30% thì sai số ở cả 3 điểm này đều đạt giá trị cho phép.

Bảng 3. Kết quả tính sai số và độ lặp lại của phép đo U, Th trên hệ thiết bị ICP - MS Agilent 7700x

TT	Nồng độ thực nghiệm đo được					
	U			Th		
	1 ppb	25 ppb	50 ppb	1 ppb	25 ppb	50 ppb
1	0,988	25,124	50,925	1,012	25,98	50,898
2	0,854	25,104	50,425	0,912	24,975	49,893
3	0,884	24,624	50,902	1,463	26,124	51,753
4	0,743	26,101	50,120	0,912	25,254	51,855
5	1,113	25,024	49,920	1,255	24,957	50,764
6	0,897	25,623	51,780	1,098	24,975	51,459
7	1,084	25,979	50,836	1,103	26,102	51,459
8	0,974	25,101	49,125	1,103	25,987	49,875
9	0,915	24,224	51,882	1,108	26,421	49,893
10	1,044	25,087	50,791	0,940	25,254	51,459
$\bar{x}$	0,95	25,20	50,67	1,09	25,60	50,93
S_r	0,1187	0,5725	0,8518	0,1871	0,5706	0,7935
% x_{tb}	5,04	0,80	1,34	9,07	2,41	1,86
RSD	12,50	2,27	1,68	17,16	2,23	1,56

Kết quả xác định độ thu hồi của U, Th trong các mẫu quặng chuẩn được chỉ ra ở bảng 4. Kết quả cho thấy phương pháp có độ thu hồi tốt.

Bảng 4. Độ thu hồi U, Th trong các mẫu chuẩn

Nguyên tố	U	Th
Mẫu chuẩn, %	3,00	0,10
Kết quả phân tích, %	3,02	0,11
Độ thu hồi, %	101	110
Mẫu chuẩn monazite, %	0,10	3,00
Kết quả phân tích, %	0,11	3,03
Độ thu hồi, %	110	101

3.4. Phân tích U, Th mỏ Pà Lừa và đánh giá thông kê

Bảng 5. Kết quả xác định U và Th trong quặng tại mỏ Pà Lừa

Mẫu số	²³² Th		²³⁸ U	
	Nồng độ, ppb	RSD	Nồng độ, ppb	RSD
1	38,8	1,1	2.269,2	1,2
2	36,8	3,1	742,5	4,2
3	40,7	2,6	618,1	2,3
4	40,1	3,8	2391,3	3,2
5	44,5	3,4	73,7	3,8
6	40,0	3,5	2462,2	4,0

Kết quả xác định U và Th trong quặng tại mỏ Pà Lừa được chỉ ra ở bảng 2. Các mẫu được lấy ở các điểm khác nhau tại mỏ. Kết quả cho thấy, hàm lượng Th phân bố khá đồng đều, còn U thì sự phân bố khác nhau. Phương pháp xây dựng là hoàn toàn phù hợp để xác định U và Th trong quặng với sai số nhỏ.

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng phương pháp phân tích U và Th trong quặng bằng phương pháp ICP-MS có độ nhạy cao LOQ < 3,2 ppb, độ thu hồi dao động từ 101-110% và độ chính xác cao ngay ở hàm lượng thấp. Đã ứng dụng thành công phương pháp để xác định nhanh và đồng thời U và Th trong quặng của mỏ Pà Lừa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Yongsheng Liu, Zhaochu Hu, Shan Gao, Detlef Günther, Juan Xu, Changgui Gao, Haihong Chen, In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard, *Chemical Geology*, 257(1), pp.34-43 (2008)
- [2]. Yasuhiro Kato, Koichiro Fujinaga, Kentaro Nakamura, Yutaro Takaya, Kenichi Kitamura, Junichiro Ohta, Ryuichi Toda, Takuya Nakashima, Hikaru Iwamori, Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements, *Nature Geoscience*, 4, pp.535-539 (2011)
- [3]. Trương Thị Hồng Hạnh, Bùi Đăng Thanh, Trần Thị Thúy, Nghiên cứu khả năng loại bỏ ảnh hưởng polyatom theo nguyên lý phân biệt động năng trong phân tích kim loại nặng bằng phương pháp ICP-MS, *Tạp chí khoa học và công nghệ* 89, tr.119-124 (2012)
- [4]. Trương Thị Hồng Hạnh, Bùi Đăng Thanh, Trần Thị Thúy, Xác định đồng thời một số kim loại nặng trong nước thải và mẫu trầm tích bằng phương pháp ICP-MS, *Tạp chí khoa học và công nghệ* số 97, tr.110-116 (2013)
- [5]. James N. Miller, Jane C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, Fifth Edition, Pearson Education (2005)
- [6]. AOAC 2007.01, “AOAC Official Method 2007.01 Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate.” AOAC Official method (2007)