

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH MỘT SỐ TẠP CHẤT TRONG MẪU ANTIMON CÓ ĐỘ TINH KHIẾT CAO BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHỐI PHỔ PLASMA CẢM ỨNG (ICP-MS)

STUDY ON THE DETERMINATION OF IMPURITIES IN HIGH PURITY ANTIMONY BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-MS)

NGUYỄN THỊ LIÊN, NGÔ QUANG HUY, ĐỖ THỊ ÁNH TUYẾT, NGUYỄN THỊ MÈN
Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, No.48, Lang Ha, Dong Da, Hanoi
Email: nguyenvien1507@gmail.com

Tóm tắt

Phương pháp đo xác định đồng thời một số tạp chất (Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Pb, Bi) trong mẫu antimon có độ tinh khiết cao bằng phương pháp khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS) đã được nghiên cứu. Mẫu được hoà tan bằng axit HNO₃, dung dịch cường thủy, và hỗn hợp axit HNO₃ + HCl + HBr và đo trực tiếp trên ICP-MS. Ảnh hưởng của nền mẫu đã được đánh giá. Độ thu hồi các tạp chất khi xử lý mẫu bằng dung dịch cường thủy và hỗn hợp axit HNO₃ + HCl + HBr đạt từ 90-98%. Độ lệch chuẩn tương đối nhỏ hơn 10%. Quy trình đã được áp dụng để xác định tạp chất trong các mẫu antimon có độ tinh khiết lớn hơn 99%, đáp ứng được yêu cầu của một số doanh nghiệp xuất khẩu antimon trong nước.

Từ khoá: *Tạp chất, antimon, độ tinh khiết cao, ICP-MS*

Abstract

A measurement method for simultaneous determination of impurities (Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Pb, Bi) in high purity antimony by using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was studied. The samples were dissolved by nitric acid, aqua regia solution, nitric acid and hydrochloric acid mixed bromic acid then were measured directly on ICP-MS. The effect of matrix element antimony was evaluated. The recoveries were 90%-98% when samples were treated by aqua regia solution and HNO₃+HCl+HBr. The relative standard deviations were smaller than 10%. The procedure was applied to determination of impurities in high purity antimony higher than 99%, meets the requirements of some domestic antimony export enterprises.

Keywords: *Impurities, antimony, high purity, ICP-MS*

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, đối với các quốc gia trên thế giới như Mỹ, Anh, Canada, Úc, Nhật và Liên minh Châu Âu thì antimon được xem như là một kim loại quan trọng, một mặt hàng chiến lược có giá trị ngang bằng hoặc cao hơn đất hiếm. Sở dĩ antimon được coi trọng như vậy vì có những đặc tính vật lý – hoá học vô cùng độc đáo khiến nó không thể thiếu trong lĩnh vực quân sự, năng lượng và sản xuất (gốm sứ, các bản cực ác quy chì)[1]. Năm 2015, antimon được liệt vào danh sách rủi ro về khoáng sản (Cơ quan khảo sát địa chất Anh), và danh sách vật liệu quan trọng của Ủy ban Châu Âu (EC, 2020).

Giá trị thương mại của antimon được quyết định thông qua hàm lượng Sb cũng như thành phần tạp chất. Theo tiêu chuẩn xuất khẩu, các thông số tạp chất chủ yếu được kiểm soát trong antimon kim loại xuất khẩu gồm As, Pb, Se, Fe, Cu, Bi... Trong đó, với antimon loại I (>99,75% Sb), thành phần tạp chất không quá 0,23%; antimon loại II (>99,65%) thành phần

tạp chất không quá 0,35%. Để đạt được giá trị kinh tế cao nhất khi xuất khẩu antimon, việc kiểm soát chặt chẽ thành phần tạp chất trong sản phẩm cuối cùng là rất cần thiết.

Để xác định đồng thời thành phần các tạp chất trong mẫu antimon có độ tinh khiết cao các kỹ thuật phân tích công cụ hiện đại như ICP-MS, ICP-OES đã được sử dụng [2-6]. Với ưu điểm nhanh, giới hạn phát hiện thấp (cỡ 10^{-9} g), độ chọn lọc cao, trong nghiên cứu này kỹ thuật ICP-MS được lựa chọn. Đối với nền mẫu Sb cao thì yêu cầu cần lựa chọn phương pháp xử lý mẫu tối ưu được đặt ra. Quy trình trao đổi ion sử dụng nhựa Dowex 50WX8 và Chelex-100 để tách Sb đã được báo cáo [3], tuy nhiên chỉ một số nguyên tố được xác định và quá trình xử lý mẫu mất nhiều thời gian. Ngoài ra, Sb có thể được loại ra khỏi nền mẫu bằng phương pháp bay hơi với sự có mặt của H_2SO_4 và HBr [4], hoặc hỗn hợp nước cường thủy sử dụng bẫy Sb là axit H_2SO_4 và khí mang N_2 [4]. Trong đó, hiệu suất tách Sb bằng trao đổi ion và bay hơi đều đạt 98-99%, tuy nhiên, quá trình tách pha hơi với ưu điểm đơn giản, tiết kiệm thời gian và sử dụng ít thuốc thử hơn kỹ thuật tách trao đổi ion.

Với mục đích phục vụ các doanh nghiệp trong nước sản xuất antimon xuất khẩu, trong khuôn khổ thực hiện nghiên cứu này, chúng tôi tập trung nghiên cứu lựa chọn quy trình xử lý mẫu và áp dụng phân tích thành phần tạp chất trong các mẫu antimon kim loại có độ tinh khiết cao bằng ICP-MS.

2. NỘI DUNG

2.1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Mẫu antimon kim loại với thành phần Sb lớn hơn 99%. Các tạp chất được đánh giá gồm: Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Pb, Bi.

2.1.2. Phương pháp nghiên cứu

Trong báo cáo chúng tôi sử dụng phương pháp nghiên cứu tài liệu kết hợp thực nghiệm trên thiết bị Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS (USA) tại Viện Công nghệ xạ hiếm.

2.1.3. Hoá chất và dụng cụ

Axit HNO_3 65% ($d = 1,51 \text{ g.cm}^{-3}$, PA, Merck), axit HCl 37% ($d = 1,45 \text{ g.cm}^{-3}$, PA, Merck), axit HBr 47% ($d = 1,49 \text{ g.cm}^{-3}$), nước cất tinh khiết (khử ion) 18,2 M Ω .cm-1. Dung dịch chuẩn đa nguyên tố 10mg/L (Inorganic venture, USA), dung dịch chuẩn Te 1000mg/L (Merck, Đức). Các dụng cụ thủy tinh (bình định mức, cốc) được ngâm rửa trong dung dịch HNO_3 10% trong 24h và rung siêu âm. Dung dịch rửa sau khi rung siêu âm được xác định các tạp chất để kiểm tra độ sạch của dụng cụ.

2.1.4. Thiết bị ICP-MS

Thiết bị Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS (USA). Các điều kiện vận hành ICP-MS tối ưu được tóm tắt trong Bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện vận hành thiết bị ICP-MS.

Thông số	Giá trị	Giới hạn cài đặt
Công suất RF	1300 W	500 – 1600W
Công suất phản xạ	1,40 V	0,20 – 3,00 V
Độ sâu mẫu	10,0mm	3 – 28 mm
Lưu lượng khí mang	2,00 L/phút	0,00 – 2,00 L/phút
Tốc độ hút mẫu	0,1 rps	0,0 – 0,5 rps

Thông số	Giá trị	Giới hạn cài đặt
Nhiệt độ S/C	2°C	-5 – 20°C
Oxide	1,266 %	< 0.03
Doubly Charge	1,258 %	< 0,03
Chất phân tích	⁶³ Cu, ⁷⁵ As, ⁸² Se, ¹⁰⁷ Ag, ¹¹¹ Cd, ¹¹⁸ Sn, ¹²⁵ Te, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Bi.	

2.1.5. Quy trình xử lý mẫu

Cân chính xác 0,0500 – 0,1000g mẫu cho vào cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 100ml. Xử lý mẫu theo ba cách sau:

- Xử lý mẫu bằng axit HNO₃

Thêm 2 mL axit HNO₃ 65% (d = 1,51 g.cm⁻³), đậy kín, đun nhẹ trên bếp điện cho đến khi mẫu phản ứng hoàn toàn. Có thể bổ sung thêm 1-2mL axit HNO₃ 65% nếu dung dịch cạn. Để nguội về nhiệt độ phòng, tiến hành lọc, rửa và định mức 50 mL bằng nước khử ion.

Mẫu trắng được tiến hành làm song song cùng mẫu thử.

- Xử lý mẫu bằng hỗn hợp hai axit HNO₃ và HCl

Thêm 2mL axit HNO₃ 65% (d = 1,51 g.cm⁻³) và 6mL axit HCl 37% (d= 1,45 g.cm⁻³), đậy kín, đun nhẹ trên bếp điện đến khi tan hết mẫu. Để nguội về nhiệt độ phòng và định mức 250mL bằng nước cất khử ion. Mẫu trắng được tiến hành làm song song cùng mẫu thử.

- Xử lý mẫu bằng hỗn hợp ba axit HNO₃, HCl và HBr

Thêm 2mL axit HNO₃ 65% (d = 1,51 g.cm⁻³) và 6mL axit HCl 37% (d= 1,45 g.cm⁻³), đun sôi nhẹ trên bếp điện đến gần cạn, để nguội. Thêm 1mL axit HCl đặc và 3mL axit HBr 47% (d=1,49 g.cm⁻³), gia nhiệt nhẹ để đuổi antimon đến khi cạn. Thực hiện lặp lại 2 đến 3 lần. Thêm 2mL axit HNO₃ hoà tan muối và 6ml axit HCl đặc hoà tan cặn còn lại. Gia nhiệt nhẹ để hoà tan hoàn toàn. Để nguội và định mức 250mL bằng nước cất khử ion. Mẫu trắng được tiến hành làm song song cùng mẫu thử.

- Đánh giá ảnh hưởng của nền mẫu và độ thu hồi quy trình xử lý mẫu : Tiến hành thêm các tạp chất nồng độ 100µg/L vào mẫu thử. Xử lý bằng ba cách xử lý mẫu nêu trên.

2.2. KẾT QUẢ

2.2.1. Xây dựng đường chuẩn xác định các tạp chất trên ICP-MS

Bảng 2. Đường chuẩn, hệ số tương quan, giới hạn phát hiện các tạp chất trên ICP-MS

STT	Nguyên tố	Phương trình hồi quy	R ²	DL* (µg/L)
1	Cu	$y = 55874,13 * x + 39972,19$	1,0000	0,0600
2	As	$y = 14376,25 * x + 11791,87$	0,9999	0,0683
3	Se	$y = 471,05 * x + 316,67$	0,9999	0,2573
4	Ag	$y = 69642,50 * x + 290,00$	1,0000	0,0030
5	Cd	$y = 14357,63 * x + 103,33$	0,9996	0,0115
6	Sn	$y = 41091,94 * x + 34415,16$	1,0000	0,0258

STT	Nguyên tố	Phương trình hồi quy	R ²	DL* (µg/L)
7	Te	$y = 2472,82 * x + 300,00$	1,0000	0,0437
8	Pb	$y = 64732,67 * x + 721461,24$	0,9999	0,2368
9	Bi	$y = 103310,49 * x + 1346,74$	1,0000	0,0028

*DL: Giới hạn phát hiện trên thiết bị ICP-MS

2.2.2. Đánh giá hiệu quả của quy trình xử lý mẫu

Bảng 3. Đánh giá hiệu quả các quy trình xử lý mẫu

STT	Nguyên tố	Độ thu hồi (%)		
		Xử lý bằng HNO ₃	Xử lý bằng HNO ₃ +HCl	Xử lý bằng HNO ₃ +HCl+HBr
1	Cu	97,6	99,3	98,5
2	As	92,4	-	-
3	Se	70,2	96,1	95,1
4	Ag	82,4	93,2	89,9
5	Cd	95,0	96,2	96,5
6	Sn	-	95,2	-
7	Te	40,5	95,6	94,3
8	Pb	98,2	99,0	85,6
9	Bi	99,2	99,5	94,3

2.2.3. Kết quả phân tích mẫu thực tế

Bảng 4. Kết quả phân tích thành phần tạp chất trong một số sản phẩm antimon kim loại

TT	Nguyên tố	Đơn vị	Hàm lượng					
			Mẫu K01	Mẫu K43	Mẫu K45	Mẫu C1	Mẫu K04	Mẫu RL14.4
1	Cu	mg/kg	92,15±1,18	212,23±7,79	86,12±1,05	311,02±9,56	203,34±2,05	242,20±11,68
2	As	mg/kg	101,21±5,26	12,35±1,07	32,08±0,92	19,12±2,15	30,14±1,25	22,22±0,20
3	Se	mg/kg	8,06±0,38	20,03±1,63	42,36±2,45	33,22±0,61	3,85±0,05	1,32±0,05
4	Ag	mg/kg	148,49±1,09	179,30±0,07	104,12±5,24	24,08±0,07	662,45±6,52	91,19±1,19
5	Cd	mg/kg	1,16±0,01	1,81±0,07	1,36±0,05	9,55±0,83	5,24±0,08	3,06±0,13
6	Sn	mg/kg	58,22±4,35	131,67±0,82	142,26±8,07	9,26±0,52	8,25±0,04	4,25±0,05
7	Te	%	0,744±0,02	0,216±0,02	0,215±0,01	0,222±0,01	0,118±0,01	0,177±0,01
8	Pb	%	0,062±0,001	0,150±0,005	0,304±0,02	0,282±0,01	0,230±0,01	0,094±0,05
9	Bi	mg/kg	137,28±3,36	156,92±0,90	194,32±1,25	172,77±5,01	137,26±1,18	112,36±8,66

2.3. THẢO LUẬN

Phân tích trực tiếp các kim loại có thể được thực hiện trên thiết bị ICP-MS đối với hầu hết các mẫu địa chất, sinh học. Tuy nhiên đối với các sản phẩm kim loại có độ tinh khiết cao như mẫu antimon kim loại thì việc xác định tạp chất trở nên khó khăn do sau khi hoà tan mẫu trong axit đậm đặc, sau đó pha loãng sẽ làm cho Sb, Sn bị thủy phân. Để tránh việc Sb bị thủy phân, cần phải bổ sung một lượng lớn axit tataric hoặc lượng axit dùng để hoà tan mẫu ban đầu nhiều hơn. Việc bổ sung lượng axit hoặc axit tataric dư thừa sẽ làm tăng nền mẫu và lượng chất rắn hoà tan trong dung dịch mẫu. Sử dụng tác nhân để tách Sb ra khỏi nền mẫu sẽ giúp làm giảm bớt các nhiễu phổ và không phổ trong ICP-MS đặc biệt là “hiệu ứng nhớ”.

Hợp chất dễ bay hơi của Sb là $SbCl_3$, có điểm sôi ở $283^\circ C$. Tuy nhiên, axit HCl không hoà tan được Sb kim loại nếu không bổ sung tác nhân oxy hoá như axit HNO_3 . Việc bổ sung axit HNO_3 sẽ chuyển Sb(III) thành Sb(V) không có khả năng bay hơi. Do đó việc bổ sung HBr, để Sb bay hơi dưới dạng bromit đã được thực hiện song song với việc xử lý mẫu bằng axit HNO_3 và dung dịch nước cường thủy để đánh giá ảnh hưởng của Sb khi xác định các tạp chất trong mẫu.

Độ thu hồi thông qua mẫu thêm (spike) cho thấy đối với các nguyên tố như Pb, Bi đều đạt từ 95-98% với cả ba quy trình đề xuất. Đối với As, khi phân tích trên ICP-MS sử dụng khí mang là Ar sẽ xảy ra sự trùng khối $ArCl^+$ với vị trí ^{75}As vì vậy khi đánh giá hàm lượng As, việc xử lý mẫu bằng HNO_3 là tối ưu. Khi xử lý mẫu bằng hỗn hợp $HNO_3+HCl+HBr$ việc tách Sb ra khỏi nền mẫu đạt hiệu suất 99%, tuy nhiên sự có mặt của ion Br^- , sẽ khiến pic BrO_2^+ tại số khối 111 làm ảnh hưởng đến tín hiệu của Cd [3]. Tuy nhiên, quá trình bay hơi của $SbBr_3$ đã làm giảm thiểu đáng kể lượng Br dư trong dung dịch. Vì vậy việc tối thiểu hóa lượng HBr trong quá trình xử lý mẫu ảnh hưởng không đáng kể đến tín hiệu của Cd. Tuy nhiên, do Sn có tính chất bay hơi trong môi trường có HBr giống với Sb nên chúng tôi không xác định Sn khi xử lý bằng hỗn hợp axit này. Đối với việc xử lý bằng hỗn hợp HNO_3 và HCl, nhược điểm là lượng axit sử dụng nhiều để Sb không bị thủy phân do khi Sb bị thủy phân có thể kéo theo một phần Sn cũng bị thủy phân theo. Tại nhiệt độ $283^\circ C$ $SbCl_3$ sinh ra sẽ đạt điểm sôi và bay hơi một phần. Độ thu hồi của các tạp chất nghiên cứu đạt từ 95% cho thấy nền mẫu Sb cao ảnh hưởng không đáng kể đến việc xác định tạp chất. Vì vậy, đối với từng nhóm tạp chất khác nhau thì cần lựa chọn loại tác nhân hoà tan mẫu phù hợp. Đáp ứng yêu cầu về độ chính xác và thời gian phân tích của đối tác, chúng tôi sử dụng quá trình xử lý mẫu bằng HNO_3 để xác định As, và xử lý mẫu bằng hai axit HNO_3+HCl để xác định các tạp chất còn lại trong các mẫu antimon kim loại có độ tinh khiết lớn hơn 99%. Các dung dịch chuẩn để xây dựng đường chuẩn cũng được bổ sung một lượng Sb gần giống với nền mẫu.

Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của thiết bị đáp ứng yêu cầu phân tích lượng vết tạp chất trong mẫu antimon kim loại có độ tinh khiết lớn hơn 99%. Đường chuẩn các tạp chất có hệ số tương quan $R^2 \geq 0,9999$, độ thu hồi tại điểm đầu, điểm giữa và điểm cuối đường chuẩn đạt 90-110%.

Kết quả xác định thành phần tạp chất trong các mẫu antimon kim loại có hàm lượng Sb > 99% cho thấy hàm lượng các tạp chất như Te, Pb, Bi và Ag cao hơn so với các tạp chất khác. Để thu được sản phẩm antimon loại II và loại I thì các doanh nghiệp cần phải chọn điều kiện sản xuất phù hợp để tách được các tạp chất trên ra khỏi sản phẩm.

3. KẾT LUẬN

Quy trình phân tích tạp chất trong mẫu antimon kim loại có độ tinh khiết cao bằng ICP-MS đã được nghiên cứu và xây dựng. Để đánh giá đầy đủ các tạp chất trong mẫu quy trình xử lý mẫu bằng axit HNO_3 , và xử lý mẫu bằng hỗn hợp hai axit $HNO_3 + HCl$ đã được lựa chọn. Việc sử dụng HBr để làm bay hơi Sb sẽ giảm được ảnh hưởng của nền mẫu tuy nhiên một số tạp chất có cùng tính chất với Sb không được xác định. Quy trình đã đáp ứng

được yêu cầu về độ chính xác, thời gian phân tích của các doanh nghiệp sản xuất antimon kim loại xuất khẩu.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin được gửi lời cảm ơn đến Công ty cổ phần Bảo Âu (đường Bình Thuận, P.Tân Quang, Tp. Tuyên Quang) đã tin tưởng và hợp tác với Trung tâm Phân tích và Môi trường – Viện Công nghệ xạ hiếm trong thời gian vừa qua. Đã cung cấp sản phẩm antimon kim loại và các thông tin liên quan cho nhóm tác giả thực hiện báo cáo này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. <http://www.webelements.com/webelements/scholar/elements/antimony/uses.html>
2. 李继东, 王长华, & 郑永章. , “Determination of twenty-three trace impurity elements in high purity antimony by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry”, 冶金分析, 31(12), 21-25, 2011.
3. Balarama Krishna, M. V., Karunasagar, D., & Arunachalam, J., “Studies on the determination of trace elements in high-purity Sb using GFAAS and ICP-QMS”, Fresenius' journal of analytical chemistry, 363, 353-358, 1999.
4. Sahayam, A. C., Jiang, S. J., & Wan, C. C., “Volatilization of in situ generated antimony trichloride using aqua regia vapors for the determination of ultra trace impurities in high-purity antimony using inductively coupled plasma-mass spectrometry”, Analytica chimica acta, 598(2), 214-218, 2007.
5. Yuan Ai-ping, Wang Jing-ling , “Determination of micro amount of elements in antimony concentrates by Inductively Coupled plasma optical emission Spectrometry”, Rock and Mineral analysis, Vol.27, No.4, 316-318, 2008.
6. Yuan Ai-Ping, Huang Yu-long, “Fast Determination of As, Ha, Se, Bi and Sn in Antimony Concentrates by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry”, Chinese Journal of Applied Chemistry, Vol.26, No.2, 2009.