

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU KIỆN TÁCH VÀ XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ
ĐẤT HIẾM NHÓM NHẹ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN DI MAO QUẢN
VỚI DETECTOR ĐỘ DẪN KHÔNG TIẾP XÚC (CE - C⁴D)**

Đến tòa soạn 26 – 1 - 2015

Nguyễn Thị Thanh Bình

Trường Đại học Quy Nhơn

Nguyễn Văn Ri, Lê Đức Dũng, Hoàng Văn Chung, Nguyễn Thị Ánh Hương

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQGHN

SUMMARY

**STUDY ON SEPARATION AND DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS
IN ORE IN VIETNAM BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS CAPACITIVELY
COUPLED CONTACTLESS CONDUCTIVITY DETECTION**

Nowadays, rare earth elements have become strategic materials for high-tech industries. The most popular rare earth elements in ore of Vietnam are Lanthanum (La), Cerium (Ce), Praseodymium (Pr), Neodymium (Nd), Samarium (Sm). Capillary electrophoresis (CE) with capacitively coupled contactless conductivity detection (C⁴D) has been considered as a new analytical technique in Vietnam, which is simple, low cost, automatic and able to be used in the field with small amounts of samples and chemicals. The separation conditions of 5 rare earth elements by semi-automatic CE-C⁴D were optimized. Electrolyte solution consisting of 20 mM Arginine; 44 mM Ascorbic; 6,7 mM α -HIBA and 5% methanol; pH 4,2. Detection limits in range of 7.92 to 34.8 μ M were achieved for 5 rare earth elements. The analysis of two ore samples was demonstrated. These results were compared with the results of standard method (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry ICP-OES) showed the highly reliable results.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) trở thành vật liệu chiến lược cho các ngành công nghệ cao như điện - điện tử, hạt nhân, vũ trụ, luyện kim, thủy tinh và gốm sứ kỹ thuật cao... Việt nam là một trong các nước có nguồn nguyên liệu NTĐH tương đối lớn ở Lai châu và các tỉnh ven biển Miền

Trung, chính vì vậy, việc nghiên cứu phân tích và sử dụng NTĐH cho nhu cầu phát triển kinh tế là hết sức cần thiết.

Trước đây, đã có rất nhiều công trình nghiên cứu xác định hàm lượng của các NTĐH trong các mẫu quặng của Việt Nam như: quang phổ phát xạ nguyên tử Plasma cảm ứng (ICP-OES), sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC),

phổ khối lượng plasma cảm ứng (ICP-MS),...[2,3,5]. Các thiết bị này đòi hỏi trang thiết bị hiện đại, chi phí cao, vận hành phức tạp. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp điện di mao quản với detector độ dẫn không tiếp xúc kiểu tụ điện (CE-C⁴D) trên cơ sở hệ thiết bị tự chế, bán tự động để phân tích các NTĐH. Phương pháp này có lợi thế phân tích nhanh, hiệu quả nhưng chi phí thấp.

2. THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT

Thiết bị: Hệ thiết bị điện di mao quản được thiết kế, chế tạo tại Việt Nam bởi TS. Mai Thanh Đức và ThS. Bùi Duy Anh trên cơ sở hợp tác với nhóm nghiên cứu của GS. Peter Hauser (khoa Hóa, trường Đại học Basel, Thụy Sĩ). Hiện nay, các hệ thiết bị này đang được triển khai ứng dụng, kiểm tra, đánh giá và phát triển hoàn thiện tại khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.

Hóa chất: Dung dịch chuẩn các NTĐH: La, Ce, Pr, Nd, Sm (Merck) và các nguyên tố khác: Fe, Ni, K, Na... Axit HCl (Merck),

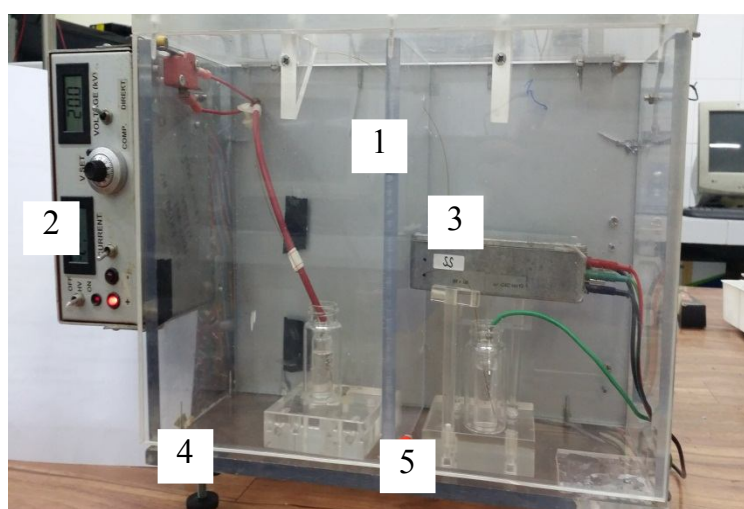
NaOH (Merck), Arginine (PA), α -HIBA (PA); Nước tách loại in.

3. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN

3.1 Khảo sát thành phần dung dịch đệm điện di

Điện di mao quản là kỹ thuật tách chất dựa vào khả năng linh động điện di, μ của các cấu tử tích điện khác nhau trong điện trường.

Khả năng đó phụ thuộc vào điện tích, bán kính thực tế của mỗi cấu tử, được biểu diễn bằng hệ thức: $\mu = q/(6\pi\eta r)$, trong đó q là điện tích, r là bán kính hiệu dụng của cấu tử, η là độ nhớt của dung dịch. Việc lựa chọn pH và thành phần dung dịch đệm ảnh hưởng tới độ linh động điện di của các cấu tử trong phương pháp CE, đặc biệt là các chất có những tính chất tương tự nhau. Do đó trong phần này, các yếu tố cần được khảo sát bao gồm pH của dung dịch đệm, nồng độ chất tạo phức và nồng độ dung dịch đệm điện di.



Hình 1. Thiết bị điện di mao quản CE-C4D

1- Mao quản; 2- Bộ điều khiển cao thế; 3- Cảm biến đo độ dẫn không tiếp xúc; 4- Buồng cao thế; 5- Khoang nối đất.

3.1.1 Khảo sát pH của dung dịch đệm điện di

Trong phương pháp điện di mao quản, khi pH của dung dịch đệm thay đổi sẽ làm thay đổi dòng điện di thẩm thấu. Ngoài ra, khả năng tạo phức của các NTĐH với phối tử cũng thay đổi. Hệ quả là điện tích các NTĐH và sau đó là tốc độ của chúng thay đổi, từ đó làm thay đổi thời gian di chuyển của các NTĐH trong mao quản. Cho nên, việc khảo sát để tìm ra pH tối ưu là rất cần thiết. Trên cơ sở tham khảo tài liệu [4], các giá trị pH được chúng tôi khảo sát gồm: 3,6; 3,8; 4,0; 4,2; 4,4 và 4,6. Các điều kiện thực nghiệm khác như sau: Hỗn hợp NTĐH chuẩn có các nồng độ: La: $3 \cdot 10^{-5} \text{M}$, Ce: $3 \cdot 10^{-5} \text{M}$, Pr: $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, Nd: $2,1 \cdot 10^{-4} \text{M}$, Sm: $4,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$. Thế điện di 20 kV, thời gian bơm mẫu 10 s.

Bảng 1 Ảnh hưởng của pH đến độ phân giải giữa các cặp pic

pH	Độ phân giải, R của các cặp NTĐH			
	La-Ce	Ce-Pr	Pr-Nd	Nd-Sm
3,6	3,6	1,2	0,5	2,9
3,8	4,2	4,0	0,9	6,2
4,0	2,2	1,5	1,8	7,1
4,2	2,9	2,9	2,7	8,9
4,4	5,7	0,8	2,3	11,6
4,6	-	-	-	-

Các kết quả khảo sát trong khoảng pH từ 3,6 đến 4,6 cho thấy, độ phân giải, R của các cặp NTĐH thay đổi ở các pH khác nhau, đồng thời điện tích pic và khả năng tách của các chất cũng thay đổi. So sánh kết quả khảo sát thu được ở các giá trị cho thấy ở pH = 4,2 các nguyên tố được tách tốt nhất, pic gọn nhất và tín hiệu đường nền ổn

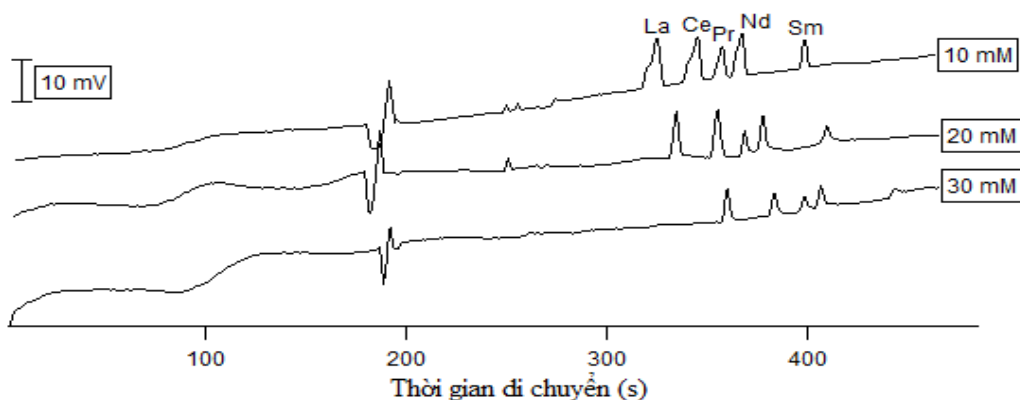
định, thời gian phân tích hợp lý. Do đó, pH = 4,2 được lựa chọn cho các bước khảo sát tiếp theo.

3.1.2 Khảo sát loại đệm điện di

Đệm điện di được pha chế bằng cách sử dụng hợp phần bazơ hữu cơ thông dụng trong phương pháp CE- C^4D là Arginine (Arg) ($\text{pK}_a=9,09$) hoặc Histidine (His) ($\text{pK}_a=8,97$) kết hợp với một hợp phần axit như ascorbic (Asc) hoặc axetic (Axe) sao cho dung dịch có độ dẫn điện thấp. Trong đó, hợp phần bazơ được giữ ở nồng độ 20 mM và dùng hợp phần axit để điều chỉnh đến pH = 4,2. Các điều kiện khác tương tự như mục 3.1.1. Từ các kết quả thu được cho thấy, hệ đệm Arg/Asc cho kết quả độ phân giải giữa các pic tốt nhất, tín hiệu của các pic cao nhất. Còn hai hệ đệm His/Axe và Arg/Axe cho đường nền không tốt bằng hệ đệm sử dụng axit ascorbic. Do đó, hệ đệm Arg/Asc được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo

3.1.3 Khảo sát nồng độ dung dịch đệm điện di

Trong phương pháp điện di mao quản, nồng độ đệm phải đủ lớn để tạo nên môi trường điện ly cho các ion di chuyển và không tạo ra các vùng dẫn điện khác nhau trong mao quản làm ảnh hưởng đến quá trình di chuyển này. Qua tham khảo tài liệu, nồng độ của các cấu tử trong dung dịch đệm điện di sử dụng trong phương pháp CE- C^4D thường lớn hơn 10 mM. Do đó, việc khảo sát được tiến hành với các nồng độ từ 10 mM trở lên, cụ thể là hệ đệm Arg/Asc pH = 4,2 có các nồng độ 10 mM, 20 mM, 30 mM. Các điều kiện khác giữ nguyên như mục 3.1.1.



Hình 2. Điện di đồ khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm điện di

Kết quả ở điện di đồ hình 2 cho thấy, khi tăng nồng độ dung dịch đệm điện di thì thời gian di chuyển của các NTĐH đều tăng nhưng tín hiệu (diện tích) pic lại giảm. Điều này có thể do tương tác của các ion trong dung dịch đệm tăng, làm giảm điện tích hiệu dụng của các ion dẫn tới làm tăng thời gian lưu. Khi nồng độ đệm tăng cũng làm tăng độ dẫn điện của dung dịch điện ly nền, làm giảm tín hiệu của các chất phân tích.

Mặc dù ở nồng độ đệm 10 mM cho tín hiệu pic lớn nhưng ở nồng độ đệm 20 mM cho hình dáng các pic cân đối và sắc nét hơn. Các NTĐH được tách khỏi nhau khá tốt. Do đó, chúng tôi lựa chọn đệm Arg/Asc nồng độ 20mM là điều kiện tối ưu cho các khảo sát tiếp theo.

3.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ chất tạo phức α -HIBA

Bảng 2 Khảo sát ảnh hưởng nồng độ α -HIBA

Nồng độ HIBA(mM)	Độ phân giải, R của các cặp NTĐH			
	La-Ce	Ce-Pr	Pr-Nd	Nd-Sm
5	1,9	0,4	1,2	4,3
6,7	3,5	2,4	2,0	7,4
10	4,1	3,8	2,7	12,5
15	4,5	4,6	16,0	17,2

Do các nguyên tố đất hiếm có tính chất rất giống nhau dẫn đến tính chất điện di và thời gian di chuyển giống nhau, rất khó tách ra khỏi nhau. Để làm thay đổi điện tích, bán kính ion các NTĐH, đồng nghĩa thay đổi độ linh động điện di và tăng độ phân giải của chúng, cần thiết phải thêm chất tạo phức α -hydroxyisobutyric acid (α -HIBA). Qua tham khảo tài liệu [1] chúng tôi khảo sát dung dịch đệm có α -HIBA với các nồng độ 5 đến 15 mM. Từ kết quả, chúng tôi chọn được nồng độ α -HIBA 6,7 mM cho kết quả pic cân đối rõ nét, không có sự chèn lấn pic. Do đó, chúng tôi chọn nồng độ α -HIBA là 6,7 mM cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian bơm mẫu

Việc khảo sát thời gian bơm mẫu được thực hiện theo phương pháp thủy động lực học kiểu xi-phông ở độ cao 10 cm với ba giá trị thời gian bơm mẫu khác nhau là 5 s, 10 s và 15 s. Các điều kiện khảo sát khác được giữ nguyên như mục 3.1.1.

Các kết quả cho thấy, khi tăng thời gian bơm mẫu, thời gian di chuyển của các chất hầu như không thay đổi hoặc thay đổi rất ít nhưng diện tích pic tăng. Điều này hoàn toàn phù hợp vì khi tăng thời gian bơm mẫu sẽ làm tăng lượng mẫu được bơm vào mao quản, tạo tín hiệu lớn hơn. Tuy nhiên, khi

đó cũng làm dịch chuyển đôi chút về thời gian di chuyển của các chất cũng như làm giảm độ phân giải giữa các pic. Các pic Pr và Nd cho kết quả tách không tốt. Do đó, chúng tôi lựa chọn thời gian bơm mẫu 10 s là điều kiện tối ưu trong nghiên cứu này.

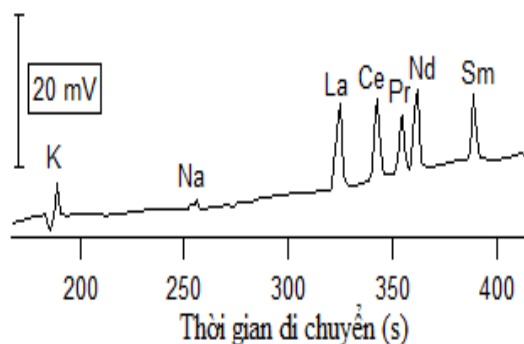
3.3. Khảo sát ảnh hưởng của thế đặt vào hai đầu mao quản

Khi áp thế từ 10 kV đến 25 kV, thời gian di chuyển của các chất giảm. Tại thế 10kV và 15kV các chất tách nhau tốt nhưng thời gian di chuyển của các chất khá lớn. Tại thế tách 10kV sau hơn 10 phút pic của La mới

xuất hiện, còn tại thế tách 15kV là hơn 8 phút. Với thế 25kV thời gian di chuyển của các chất ngắn hơn, pic của La xuất hiện ở khoảng 4 phút nhưng kết quả phân tách giữa các pic kém. Vì khi tăng thế E, dòng điện I lớn sẽ gây ra hiệu ứng nhiệt Jun lớn làm nóng mao quản, làm giảm hiệu quả tách. Tại thế tách 20kV cho hiệu quả tách tốt giữa các pic và thời gian phân tích phù hợp. Vì vậy chúng tôi lựa chọn thế 20kV là thế tách tối ưu. Điều kiện tối ưu cho phân tích hỗn hợp các NTĐH được tổng hợp trong bảng 3.

Bảng 3. Điều kiện tối ưu cho phân tích hỗn hợp các NTĐH bằng phương pháp CE-C⁴D

Các yếu tố	Điều kiện
Detector	CE-C ⁴ D
Mao quản silica	Dài 60 cm, hiệu dụng 53 cm, đường kính trong 50 μ m
Phương pháp bơm mẫu	Thủy động lực học kiểu xiphông: 10 cm
Thời gian bơm mẫu	10 s
Dung dịch đệm điện di	Arg/Asc (20 mM) pH = 4,2; α -HIBA 6,7 mM
Thế tách	20 kV



Hình 3. Điện di đồ các NTĐH La: $3.10^{-5}M$, Ce: $3.10^{-5}M$, Pr: $2,5.10^{-4}M$, Nd: $2,1.10^{-4}M$, Sm: $4,5.10^{-4}M$ phân tích ở điều kiện tối ưu

3.4. Xây dựng các đường chuẩn

Lập đường chuẩn cho năm nguyên tố đất hiếm là La, Ce, Pr, Nd và Sm với điều kiện phân tích tối ưu sau khi đã khảo sát ở trên. Từ diện tích pic thu được ứng với từng nồng độ, có thể xây dựng được đường chuẩn cho các chất phân tích, kết quả được trình bày trong bảng 4. Kết quả thu được ở trên cho thấy, các hệ số tương quan biểu diễn sự phụ thuộc của diện tích pic vào nồng độ chất phân tích là khá tốt ($R \geq 0,9943$).

Bảng 4. Đường chuẩn, hệ số tương quan (R^2) giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) cho các nguyên tố đất hiếm

Nguyên tố	Phương trình đường chuẩn, ($y=ax+b$)	Hệ số tương quan, (R^2)	LOD, μM	LOQ μM
La	$y=0,9098x+4,7756$	0,9943	8,48	28,3
Ce	$y=1,2351x+2,2914$	0,9978	7,92	26,4
Pr	$y=2,5745x-8,6536$	0,9962	34,8	116
Nd	$y=9,7857x-0,8278$	0,9956	10,9	36,4
Sm	$y=25,5259x-25,4613$	0,9992	25,4	84,6

3.5. Phân tích một số mẫu quặng đất hiếm đã làm giàu

3.5.1. Quy trình xử lý mẫu

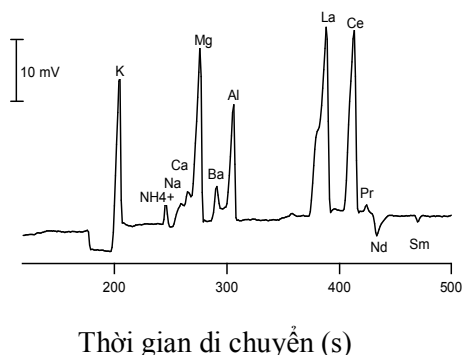
Các mẫu các NTĐH đã tuyển nổi làm giàu, dễ dàng tan trong axit HCl. Cân 0,5g mẫu, thấm ướt bằng nước cất, sau đó thêm HCl đặc và đun nóng nhẹ cho đến khi tan hết. Thêm khoảng 5,0 ml H_2O_2 để khử hết Ce (IV) về Ce (III), đun tiếp để loại axit và H_2O_2 dư, chuyển vào bình định mức 25 ml và thêm nước cất đến vạch (dung dịch A).

3.5.2. Phân tích điện di

Lấy một lượng dung dịch A phù hợp vào cốc 1 ml, thêm dung dịch đệm điện di pH = 4,2 như đã xác lập ở trên và tiến hành phân tích trên thiết bị CE- C^4D . Kết quả phân tích cho thấy đã định lượng được tất cả các nguyên tố cần phân tích trong cả hai mẫu được chọn để phân tích: QA.9.23.B và QA.9.25.B. Các kết quả này được phân tích đối chứng bằng phương pháp ICP-OES (do Viện Công nghệ Xạ hiếm thực hiện) cho thấy sai lệch giữa kết quả phân tích bằng hai phương pháp nhỏ hơn 10%. Các kết quả được thể hiện trong bảng 5 và hình 4.

Bảng 5. Kết quả phân tích các mẫu quặng

Mẫu	NT	Hàm lượng % (g/100 g mẫu)		Sai lệch (%)
		CE- C^4D	ICP-OES	
QA.9.23B	La	19,00	18,86	0,74
	Ce	18,40	18,70	1,56
	Pr	1,84	1,89	2,64
	Nd	4,47	4,58	2,37
	Sm	0,42	0,41	4,26
QA.9.25B	La	18,62	18,49	0,72
	Ce	18,66	18,96	1,55
	Pr	1,73	1,86	6,50
	Nd	4,11	4,12	0,24
	Sm	0,42	0,40	5,00



Hình 4. Điện di đồ của mẫu quặng QA.9.23.B

(Xem tiếp trang 7)