

TỐI ƯU HÓA ĐA BIẾN CÁC THÔNG SỐ ĐO TRÊN HỆ THỐNG ICP-OES ĐỂ XÁC ĐỊNH SELEN TRONG TINH QUẶNG ANTIMON

Đến tòa soạn 04-07-2022

Lê Thị Như Thủy, Bùi Ngọc Tuyên, Phan Thị Thanh Hà

Viện Khoa học và Công nghệ Mô Luyện Kim

Email: nhuthuy181@gmail.com

SUMARY

MULTIVARIATE OPTIMISATION OF ICP-OES INSTRUMENTAL PARAMETERS FOR SELENIUM MEASUREMENT IN ANTIMONY CONCENTRATE

Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) is a powerful analytical tool for the determination of metals. It is simple, fast and inexpensive due to its high sensitivity. It is widely used to determine the selenium content in different samples of concentrates. In this study, experiments were designed using multivariate optimisation to establish the best operating conditions for ICP-OES to measure selenium in antimony concentrates. Three variables were studied (radio frequency power, nebuliser gas flow and aspiration rate), and the interactions between those variables were investigated using a response surface methodologies design to establish the best analysis parameters. Analysis of variance (ANOVA) at a p-value significance level of 0.05 was used to assess the significance of the factors on selenium analytical line emission intensity. The main effects of radio frequency power, nebuliser gas flow and aspiration rate and the interaction effect of carrier nebuliser gas flow and aspiration rate, were found to be statistically significant. The optimum values determined for radio frequency power, nebuliser gas flow and aspiration rate were 1300 W, 0.7 L min⁻¹ and 1.2 mL min⁻¹, respectively.

Keywords: selenium, antimony concentrates, response surface methodologies

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, antimon được xem như là một khoáng chất quan trọng, một mặt hàng chiến lược cao, có giá trị antimon ngang bằng hoặc cao hơn đất hiếm. Sỡ dĩ antimon được coi trọng vì phụ thuộc vào các yếu tố: antimon có những đặc tính vật lý hóa học độc đáo khiến nó trở thành một thành phần không thể thiếu trong lĩnh vực quân sự, năng lượng và sản xuất; khả năng thay thế thấp và sự tiêu tốn trong sử dụng khiến tỉ lệ tái chế thấp; sự khan hiếm các cơ sở sản xuất chế biến antimon oxit và antimon kim loại; thị trường và giá trị thương mại phụ thuộc phần lớn vào Trung Quốc và Nga. Tại Việt Nam, việc sản xuất antimon luôn được nhà

nước quan tâm và chú trọng. Các công ty sản xuất antimon ở Việt Nam, ngoài khai thác nguồn nguyên liệu trong nước, hằng năm còn nhập khẩu hàng nghìn tấn tinh quặng antimon để phục vụ sản xuất antimon kim loại đáp ứng tiêu thụ antimon nội địa cũng như xuất khẩu. Vì vậy, cần phải đánh giá đúng chất lượng của loại tinh quặng này thông qua các phương pháp phân tích thành phần nhằm tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trao đổi thương mại loại hàng hóa này cũng như phục vụ các cơ quan hữu quan trong công việc xuất nhập khẩu hàng hóa. Trong các thành phần tạp cần đánh giá chất lượng trong tinh quặng antimon thì selen là một trong những nguyên tố được chú trọng vì

nó ảnh hưởng trực tiếp đến giá trị thương mại của loại tinh quặng này và đây cũng là thành phần khó loại bỏ hoàn toàn trong quá trình sản xuất antimon kim loại từ tinh quặng antimon. Selen (Se) trong tinh quặng antimon chiếm khoảng từ 0,001 đến 0,01 %. Đối với khoảng hàm lượng này của Se, việc ứng dụng phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cao tần cảm ứng ICP-OES là phù hợp. Ngoài độ ổn định và tính chính xác cao, ICP-OES còn cung cấp khoảng tuyến tính rộng và độ nhạy tốt đáp ứng yêu cầu trong xác định các nguyên tố có khoảng hàm lượng thấp như Se trong tinh quặng antimon.

Trong phép xác định bằng ICP-OES, cường độ vạch phổ của các nguyên tố phụ thuộc vào các thông số sau: công suất máy phát cao tần RF, lưu lượng khí mang mẫu (khí nebulizer N), tốc độ bơm mẫu (P), vì vậy một nghiên cứu chuyên sâu để thiết lập các điều kiện hoạt động lý tưởng trên hệ thống thiết bị ICP-OES là quan trọng nhằm cung cấp một kết quả chính xác và tin cậy. Hiện nay, theo các tài liệu nghiên cứu khoa học tại Việt Nam đa phần đều ứng dụng phương pháp khảo sát đơn biến để tối ưu các thông số xác định trên hệ thống ICP-OES [1], [2]. Các thông số được tối ưu bằng cách lần lượt khảo sát từng yếu tố ảnh hưởng đến tín hiệu phân tích hay kết quả thử nghiệm trong khi cố định các yếu tố khác. Việc khảo sát điều kiện tối ưu theo phương pháp đơn biến thường đơn giản nhưng kết quả tối ưu thu được chỉ đúng khi các yếu tố khác đã cố định. Trong thực tế, khi một trong các yếu tố thay đổi thường dẫn đến điều kiện tìm được không còn là điều kiện tối ưu nữa mà đòi hỏi phải khảo sát biến thiên đồng thời các yếu tố. Ngoài ra, phương pháp đơn biến chỉ đánh giá được sự ảnh hưởng của các yếu tố riêng rẽ nhưng không đánh giá được sự ảnh hưởng tương hỗ giữa các yếu tố, đặc biệt trong phương pháp xác định trên hệ thống ICP-OES các thông số có liên quan chặt chẽ với nhau và cùng ảnh hưởng trực tiếp đến cường độ vạch phổ.

Để khắc phục những nhược điểm của phương pháp đơn biến, nghiên cứu này sử dụng phương pháp tối ưu hóa đa biến, cụ thể là

phương pháp mặt mục tiêu (RSM), đây là phương pháp đã được ứng dụng phổ biến trên thế giới để tối ưu hóa các điều kiện trên ICP-OES [3], [4], [5]. Phương pháp mặt mục tiêu là tập hợp các kỹ thuật toán học và thống kê sử dụng để mô hình hóa và phân tích trong trường hợp hàm mục tiêu chịu ảnh hưởng của nhiều biến độc lập. Trong phương pháp này, mối quan hệ giữa hàm mục tiêu và biến độc lập chưa xác định trước, vì vậy cần phải xác định mối quan hệ gần đúng giữa hàm mục tiêu và các biến thông qua phương trình hồi quy bậc 2. Sau khi có mô hình gần đúng, có thể tìm điều kiện tối ưu bằng phương pháp đạo hàm từng biến và cho bằng 0 để tìm điều kiện tối ưu [6].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và dụng cụ

Các thiết bị sử dụng đều được hiệu chuẩn theo ISO 17025:

Hệ thống quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cao tần cảm ứng ICP-OES

Cân phân tích, có độ chính xác đến 0,0001 g.

Bếp điện, điều chỉnh được nhiệt độ

Các dụng cụ thông thường tại phòng thí nghiệm.

2.2. Hóa chất

Các loại hóa chất sử dụng đều thuộc loại tinh khiết phân tích:

Axit clohydric (HCl), 37 %, ($d = 1,18 \text{ g/ml}$)

Axit nitric (HNO_3), 65 % ($d = 1,51 \text{ g/ml}$)

Axit tataric, tinh thể

Các dung dịch chuẩn gốc Se, có nồng độ là 1000 mg/l.

2.3. Quy trình xác định hàm lượng Se trong tinh quặng antimon

Cân 0,5 g mẫu vào cốc thủy tinh 100 ml. Phân hủy mẫu bằng dung dịch cường thủy ở nhiệt độ thấp. Thêm tataric 10 % để hòa tan antimon, ngăn cản quá trình thủy phân. Chuyển dung dịch vào bình định mức 50 ml, pha loãng đến vạch bằng nước cất. Tiến hành xác định Se trên hệ thống ICP-OES ở các điều kiện tối ưu tìm được.

2.4. Xây dựng mô hình thực nghiệm RSM

Hàm mục tiêu

Hàm mục tiêu của mô hình là cường độ vạch phổ của Se. Hàm mục tiêu phụ thuộc vào 03

yếu tố sau đây: công suất máy phát cao tần RF, lưu lượng khí mang mẫu (khí nebulizer N), tốc độ bơm mẫu (P).

Hàm mục tiêu được biểu diễn bằng một phương trình hồi quy dạng đa thức:

$$Y = b_0.x_0 + \sum b_{i1}.x_i + \sum b_{ij}.x_i.x_j + \sum b_{ii}.x_i^2$$

Trong đó b0 đặc trưng cho phần tín hiệu nhiễu của mô hình, các hệ số bi, bij và bii là hệ số đặc trưng cho chiều hướng và mức độ ảnh hưởng bậc một, bậc hai của các yếu tố đến tín hiệu phân tích.

Số thí nghiệm

Số thí nghiệm của ma trận bậc 2 tâm xoay: $N = N_{\text{gốc}} + N^* + N_0 = 2^n + 2n + 6 = 20$ (với $n=3$ yếu tố)

Trong đó: N^* : là số thực nghiệm ở điểm *, $N^*=2n$; N_0 : là số thực nghiệm ở tâm, $N_0>1$; $N_{\text{gốc}}$: là số thực nghiệm ở điểm gốc, $N_{\text{gốc}}=2^n$, Khoảng cách từ tâm đến điểm * là $d=2^{n/4}=1,682$

Phân tích thống kê

Phép phân tích phương sai được sử dụng để phân tích đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố trong thí nghiệm, và ảnh hưởng tương tác của các yếu tố lên hàm mục tiêu.

Đánh giá mô hình

Đánh giá mô hình và phương trình hồi quy bằng cách kiểm tra mức độ phù hợp với thực nghiệm thông qua chuẩn Fisher của mô hình (với giá trị $P_{\text{value}}=0,05$) và hệ số sự thiếu phù hợp (lack of fit). Nếu giá trị P_{value} nhỏ hơn 0,05 và càng nhỏ thì mô hình càng phù hợp. Nếu giá trị $F_{\text{tính}}$ của hệ số thiếu phù hợp nhỏ hơn $F_{\text{bảng}}$ thì mô hình đúng với thực nghiệm.

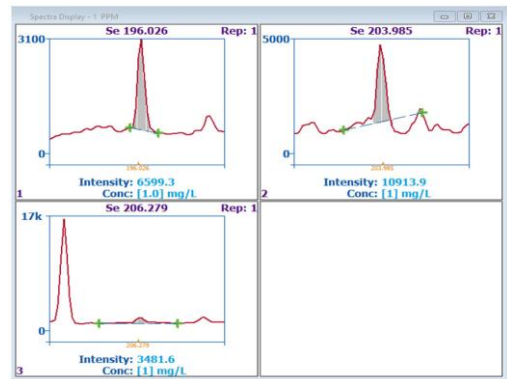
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Tối ưu hóa các thông số xác định hàm lượng Se trên hệ thống ICP-OES

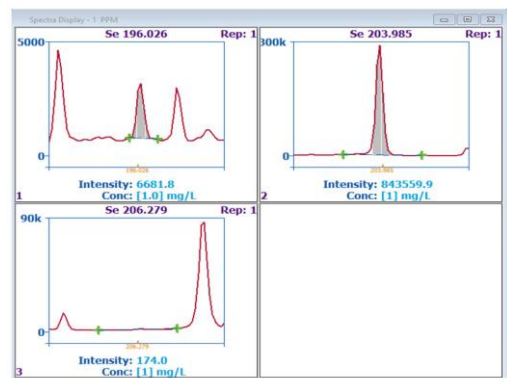
3.1.1 Lựa chọn vạch phổ đặc trưng xác định Se

Đánh giá lựa chọn một vạch phổ đặc trưng Se phù hợp với nền mẫu tinh quặng antimon, bằng thí nghiệm đo cường độ vạch phổ của Se tại các bước sóng đặc trưng trong hai dung dịch: dung dịch chuẩn Se 1 µg/ml trong nền axit HCl và trong hỗn hợp dung dịch mẫu giả định, có chứa các nguyên tố tương tự như thành phần

trong dung dịch mẫu tinh quặng antimon. Kết quả được thể hiện ở hình 3.1 và 3.2 như sau:



Hình 1. Phổ đồ của Se đo trong dung dịch chuẩn nền axit HCl



Hình 2. Phổ đồ của Se đo trong dung dịch chuẩn nền mẫu giả định

Kết quả hình 1 và 2 cho thấy, tại bước sóng 203,985 nm Se bị ảnh hưởng của nền mẫu, cụ thể là nguyên tố Sb gây hiện tượng chồng peak, tại bước sóng 206,279 nm độ nhạy của Se quá thấp. Vạch phổ 196,026 nm Se không bị ảnh hưởng bởi các nguyên tố khác có trong nền mẫu, peak thu được cân xứng, đỉnh peak nhọn và có độ nhạy tốt, độ ổn định cao. Vì vậy lựa chọn bước sóng 196,026 nm là phù hợp để xác định Se trong nền mẫu antimon.

3.1.2. Tối ưu hóa các thông số công suất plasma, tốc độ khí mang mẫu, tốc độ bơm mẫu

Tiến hành tối ưu hóa các thông số công suất nguồn RF, lưu lượng khí nebulizer, tốc độ bơm mẫu xác định Se trên ICP-OES bằng phương pháp tối ưu hóa đa biến mặt mục tiêu tâm xoay. Khoảng biến thiên các yếu tố cần khảo sát được thể hiện ở bảng 1

Bảng 1. Khoảng biến thiên của các yếu tố cần tối ưu

Yếu tố	Ký hiệu	Mức thấp	Mức cao	Khoảng biến thiên
Công suất nguồn RF (W)	W_a	1100	1400	300
Lưu lượng khí mang nebulizer (l/phút)	N_a	0,5	0,8	0,3
Tốc độ bơm mẫu (ml/phút)	P_a	0,8	1,5	0,7

Phương trình bậc 2 thể hiện mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ của Se và các yếu tố cần

khảo sát như sau: $Y_{Se} = b_0 + b_1W_{Se} + b_2N_{Se} + b_3P_{Se} + b_{1,1}W_{1Se}^2 + b_{2,2}N_{2Se}^2 + b_{3,3}P_{3Se}^2 + b_{1,2}W_{Se}P_{Se} + b_{13}W_{Se}N_{Se} + b_{2,3}N_{Se}P_{Se} + b_{1,2,3}W_{Se}N_{Se}P_{Se}$.

Sử dụng phần mềm MINITAB để thiết lập bảng qui hoạch thực nghiệm với các điều kiện như bảng 1 và tiến hành đo cường độ vạch phổ phát xạ của Se ở 1 µg/ml trong hỗn hợp dung dịch mẫu giả định. Các thông số ảnh hưởng được thay đổi theo thứ tự thí nghiệm của bảng quy hoạch thực nghiệm. Kết quả cường độ phát xạ của Se thu được khi tiến hành thay đổi đồng thời các yếu tố được trình bày ở bảng 2

Bảng 2. Thứ tự và kết quả thí nghiệm tiến hành đo Se theo mô hình bậc 2 tâm xoay

Số thứ tự của mô hình	Thứ tự thực nghiệm	Loại điểm	W	N	P	Cường độ phát xạ Se
11	1	1	1100	0,5	0,8	2199
19	2	-1	1250	0,65	0,6	5484
17	3	1	1400	0,8	0,8	5555
7	4	0	1250	0,65	1,15	6226
9	5	1	1400	0,5	1,5	4579
12	6	0	1250	0,65	1,15	6164
1	7	1	1400	0,8	1,5	3169
2	8	0	1250	0,65	1,15	3336
3	9	-1	1250	0,4	1,15	4935
5	10	1	1100	0,5	1,5	2856
16	11	0	1250	0,65	1,15	5629
15	12	-1	1250	0,65	1,7	5031
18	13	-1	1450	0,65	1,15	5073
4	14	1	1100	0,8	0,8	5856
14	15	1	1100	0,8	1,5	4698
6	16	0	1250	0,65	1,15	3187
20	17	-1	1250	0,9	1,15	5029
8	18	-1	1000	0,65	1,15	7371
10	19	1	1400	0,5	0,8	5763
13	20	0	1250	0,65	1,15	4768

Xử lý các số liệu thực nghiệm thu được trên phần mềm minitab 16, cho kết quả về hệ số hồi

qui của phương trình hồi qui được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Bảng hệ số hồi qui của phương pháp hồi qui Y_{Se}

Số hạng	Hệ số	T	P
b₀	195834	42,202	0,000
b₁	12218	4,120	0,003
b₂	60567	21,269	0,000
b₃	-1820	-0,624	0,078
b_{1,1}	967	0,296	0,587
b_{2,2}	-31663	-11,369	0,001
b_{3,3}	-12468	-4,082	0,033
b_{1,2}	8871	2,393	0,110
b_{1,3}	-5648	-1,524	0,674
b_{2,3}	2087	0,563	0,004

Từ bảng 3 nhận thấy giá trị hồi qui với độ tin cậy 95% thì giá trị hàm mục tiêu là cường độ vạch phổ của Se bị ảnh hưởng có nghĩa bởi các yếu tố (có $P < 0,05$) là công suất nguồn RF, lưu lượng khí mang mẫu (N) và ảnh hưởng bậc hai của lưu lượng khí mang mẫu (N), tốc độ bơm mẫu (P). Kết quả cũng cho thấy có sự ảnh hưởng tương hỗ lẫn nhau giữa 2 yếu tố lưu lượng khí mang mẫu và tốc độ bơm mẫu, tức ở mỗi thông số tốc độ bơm mẫu khác nhau sẽ tương ứng với lưu lượng khí mang mẫu phù hợp để

cho ra cường độ vạch phổ tối ưu và ngược lại. Các yếu tố ảnh hưởng không đáng kể có thể được loại bỏ trong quá trình thiết lập phương trình hồi qui và tính lại hệ số hồi qui.

Giá trị hệ số tương quan của phương trình hồi qui $R^2 = 0,939$ cho thấy mô hình tìm được phản ánh tương đối đúng thực nghiệm. Kiểm chứng tính phù hợp của mô hình thông qua bảng phân tích phương sai ANOVA được trình bày ở bảng 4, như sau:

Bảng 4. Bảng phân tích phương sai ANOVA của Y_{Se}

Nguồn sai số	Bậc tự do	Tổng bình phương tích lũy Seq SS	Trung bình bình phương phù hợp Adj MS	F	P
Phương trình hồi qui	6	31079988	5179998	49,56	0,000
Nội tương tác	1	1334978	1334978	12,77	0,003
Sai số dư	13	1358817	104524		
Thiếu phù hợp (Lack-of-Fit)	8	954364	119295	1,47	0,35
Sai số thuần túy (Pure error)	5	404453	80891		
Tổng	19	32438805			

Từ bảng phân tích ANOVA, bằng cách kiểm tra các giá trị F cho mức độ phù hợp, có thể thấy rằng mô hình hoàn toàn phù hợp khi giá trị F thiếu phù hợp (lack-of-Fit) ($F_{\text{tính}}=1,47$) ở mức độ tin cậy 95 % thấp hơn giá trị tới hạn $F_{\text{bảng}}=3,68$ ($p=0,05$; $v_1=8$; $v_2=5$). Ngoài ra phương trình hồi qui còn có ý nghĩa quan trọng khi F phương trình hồi qui ($F_{\text{tính}} = 49,56$)

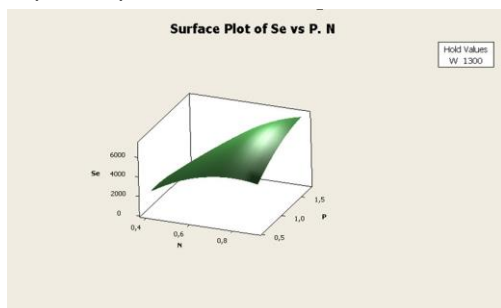
cao hơn giá trị tới hạn $F_{\text{bảng}}=3,97$ ($p=0,05$; $v_1=6$; $v_2=13$). Các kết quả khảo sát cũng cho thấy giá trị cường độ vạch phổ tính từ mô hình có sai số không quá lớn so kết quả đo từ thực nghiệm, điều này chứng tỏ mô hình phản ánh tương đối đúng với thực nghiệm. Như vậy, bằng phương pháp qui hoạch hóa thực nghiệm mô hình bậc hai tâm xoay đã tìm được mô hình

mô tả giá trị cường độ vạch phổ của Se xác định trên ICP-OES phụ thuộc các yếu tố như sau:

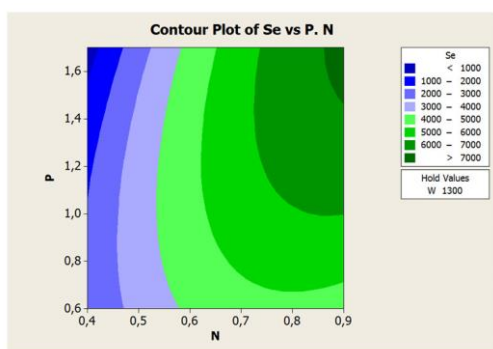
$$Y_{Se} = -9856 - 3,47W_{Se} + 23206N_{Se} - 293,5P_{Se} - 17755N_{Se}^2 - 1856P_{Se}^2 + 7780P_{Se}N_{Se}$$

Các yếu tố gây ảnh hưởng dương (làm tăng cường độ vạch phổ) bao gồm ảnh hưởng bậc nhất của lưu lượng khí mang và ảnh hưởng tương hỗ của tốc độ và lưu lượng khí mang. Các ảnh hưởng còn lại đều có xu hướng làm giảm giá trị hàm mục tiêu hoặc không ảnh hưởng đáng kể.

Nếu cố định công suất nguồn RF là giá trị ở mức gốc để biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ vạch phổ Se vào hai yếu tố có ảnh hưởng nhiều nhất là tốc độ bơm mẫu và lưu lượng khí mang mẫu trong không gian ba chiều sẽ thu được đồ thị hình 3 và hình 4.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn mật độ cường độ vạch phổ Se



Hình 4. Các đường đồng mức biểu diễn cường độ vạch phổ Se

Mô hình thiết lập được ở trên phù hợp với thực nghiệm nên có thể sử dụng mô hình này để xác định điều kiện tối ưu cho xác định Se trên ICP-OES bằng mật độ vạch phổ. Sử dụng phần mềm MINITAB để tính toán tối ưu hóa các thông số với mục tiêu cường độ vạch phổ Se ở 1,0 µg/ml đạt khoảng 6500, kết quả tối ưu hóa theo

mô hình thu được là: Công suất nguồn RF: 1300 W; Lưu lượng khí mang mẫu (lưu lượng khí nebulizer): 0,70 l/phút; Tốc độ bơm mẫu: 1,2 ml/phút

Tiến hành đo lại cường độ vạch phổ Se 1 µg/ml trong dung dịch khảo sát ban đầu tại các điều kiện đã tối ưu. Kết quả cường độ Se đo lặp lại 3 lần như sau: 6589. Kết quả cho thấy, tại các điều kiện đã tối ưu, cho cường độ vạch phổ của Se cao và ổn định, đáp ứng yêu cầu về độ nhạy.

3.2. Xây dựng đường chuẩn

Nghiên cứu tiến hành xây dựng đường chuẩn xác định Se với nồng độ lần lượt như sau: 0,0 µg/ml; 0,2 µg/ml; 0,5 µg/ml; 1,00 µg/ml; 2,00 µg/ml; 5,00 µg/ml; 8 µg/ml. Hệ số hồi quy tuyến tính R^2 của các đường chuẩn trên đều nằm trong khoảng: $0,995 \leq R^2 \leq 1$. Độ lệch chuẩn các điểm nồng độ được kiểm tra bằng phương pháp tính ngược lại nồng độ của các điểm chuẩn sử dụng để xây dựng đường chuẩn không quá $\pm 15\%$, đường chuẩn đáp ứng yêu cầu đo mẫu thực tế.

3.3. Đánh giá sự ảnh hưởng của nền mẫu đến cường độ vạch phổ 196,026 nm của Se

3.3.1. Ảnh hưởng của nền Sb và nền Fe

Tiến hành đánh giá mức độ ảnh hưởng của hai nguyên tố kể trên đến cường độ vạch phổ của Se bằng cách xây dựng đường chuẩn trên nền dung dịch chứa 2 mg/ml Sb^{3+} và 0,5 mg/ml Fe^{3+} và sử dụng chuẩn t từng cặp (a paired-t-test) so sánh từng cặp giá trị cường độ vạch phổ ở tại mỗi nồng độ khác nhau đối với điểm chuẩn pha trong nền axit HCl. Giả thiết đảo trong trường hợp này là không có sự khác nhau có nghĩa giữa cường độ vạch phổ của mỗi cặp nồng độ của hai phương pháp dựng chuẩn trên nền Sb và Fe và dựng chuẩn trên nền dung môi axit HCl. Nói cách khác, cần so sánh hiệu số trung bình của hai tập số liệu có khác "0" có nghĩa hay không. So sánh giá trị $t_{tính}$ và giá trị $t_{bảng}$ được tra trong bảng chuẩn t với độ tin cậy $P = 0,95$ và $(n-1)$ là bậc tự do. Nếu $t_{tính} < t_{bảng}$ thì giả thiết đảo được chấp nhận, có nghĩa là hai phương pháp dựng chuẩn trên nền Sn và trên nền axit không có sự khác nhau. Kết quả nghiên cứu cho thấy giá trị $t_{tính} > t_{bảng}$ ($2,21 > 2,13$) vì vậy có thể kết luận cường độ phát xạ ở

các mức nồng độ trên hai phép đo khác nhau có ý nghĩa (nền dung dịch mẫu có chứa hàm lượng Sb và Fe cao có ảnh hưởng đến cường độ vạch phổ của nguyên tố Se). Vì vậy tiến hành xây dựng đường chuẩn trên nền dung dịch có chứa Sb và Fe để xác định Se bằng phép đo ICP-OES

3.3.2 Ảnh hưởng của các nguyên tố khác trong dung dịch phân tích

Nghiên cứu sẽ tiến hành đánh giá ảnh hưởng của các nguyên tố có thể có trong mẫu phân tích với hàm lượng lớn hơn 0,05 % như As, Ti, Ca, Mg, Pb, Al, ở các mức nồng độ khác nhau (từ 5 µg/ml đến 100 µg/ml) đến cường độ phát xạ của Se.

Kết quả cho thấy hệ số ảnh hưởng của các nguyên tố đối với Se tại các nồng độ khác nhau đều thấp hơn 5 %, cho thấy các nguyên tố trong dung dịch mẫu ảnh hưởng không đáng kể đến phép xác định Se.

3.4. Đánh giá quy trình xác định Se trên ICP-OES

Nghiên cứu tiến hành khảo sát đánh giá quy trình phân tích xác định Se trên ICP-OES, thông qua độ chính xác bằng cách thêm chuẩn trên mẫu trắng như sau: Cân 0,5 g mẫu chuẩn thêm chuẩn ở các mức hàm lượng 20 mg/kg (0,002%); 60 mg/kg (0,006); 100 mg/kg (0,01 %) thực hiện phân hủy mẫu như quy trình trên, tại mỗi mức hàm lượng thực hiện lặp lại 3 lần. Kết quả thu được cho thấy khi sử dụng phương pháp phân hủy trên cho kết quả Se thu được ổn định, độ lặp tốt RSD từ 1,61 % đến 0,51 % đáp ứng yêu cầu của AOAC (<3,7) và độ thu hồi cao đạt trong khoảng từ 99-101 %. Vì vậy có thể áp dụng phương pháp phân tích này để xác định Se trong tinh quặng antimon. Ngoài ra kết quả còn chứng tỏ các thành phần trong nền mẫu không ảnh hưởng đến kết quả xác định hàm lượng Se trong tinh quặng antimon trên ICP-OES và quy trình xử lý hoàn toàn phù hợp.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tiến hành tối ưu hóa đa biến sử dụng phương pháp mặt mục tiêu xoay để xác định các điều kiện tối ưu đo Se trên hệ thống ICP-OES. Các kết quả khảo sát cho thấy mô hình thiết kế thí nghiệm phản ánh tương

đồng với thực nghiệm. Thông số trên ICP-OES đã được tối ưu như sau: công suất nguồn cảm biến RF là 1300 W; lưu lượng khí mang là 0,7 L/phút; tốc độ bơm mẫu là 1,2 ml/phút. Nghiên cứu đã tiến hành đánh giá phương pháp thông qua độ tuyến tính, độ thu hồi, độ lặp lại và các kết đều cho thấy phương pháp có độ ổn định và tính chính xác cao. Điều này cho thấy các thông số đã được tối ưu xác định Se trong tinh quặng antimon trên hệ thống ICP-OES đều đáp ứng yêu cầu, có thể ứng dụng sử dụng quy trình phân tích tại phòng thử nghiệm; đáp ứng nhu cầu đánh giá chất lượng tinh quặng antimon phục vụ trong công tác sản xuất antimon tại các doanh nghiệp và yêu cầu xuất nhập khẩu antimon của các cơ quan quản lý./.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Vũ Đình Ly (2016), Nghiên cứu phương pháp xác định các nguyên tố đất hiếm trong quặng bauxit bằng quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP-OES), *Đại học quốc gia Hà Nội*.
2. Nguyễn Phương Thoa (2015), Nghiên cứu xác định các nguyên tố đất hiếm trong các mẫu công nghệ sản xuất đất hiếm tinh khiết bằng quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP-OES), *Đại học quốc gia Hà Nội*.
3. Raison Mapfumo, Mark F. Zaranyika (2017), "Application of two-level full factorial design and response surface methodology in the optimization of inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) instrumental parameters for the determination of platinum", *Journal of Geology and Mining Research* 9(5):43-53
4. Gabriela Vanini, Murilo O. Souza, Maria Carneiro (2015), "Multivariate optimisation of ICP OES instrumental parameters for Pb-Ba-Sb measurement in gunshot residues", *Microchemical Journal*, page 58-63
5. Ana Luíza Fernandes Seares, "Murilode Oliveira Souza (2020), Optimization of operational ICP OES parameters and application to PM10 monitoring associated to sugarcane burning, *Microchemical Journal*, Volume 163
6. Tạ Thị Thảo (2010), "Tối ưu hóa thực nghiệm trong Hóa phân tích", *Đại học Quốc gia Hà Nội*.