

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 12887:2020

Xuất bản lần 1

**ĐẤT, ĐÁ, QUẶNG ĐẤT HIẾM –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM –
PHƯƠNG PHÁP KHÓI PHỎ PLASMA CẢM ỨNG
(ICP – MS)**

*Soils, rocks ores of rare earth elements –
Determination of rare earth elements content - Inductively coupled plasma mass
spectrometry ICP-MS*

HÀ NỘI – 2020

Lời nói đầu

TCVN 12887:2020 do Tổng Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng Cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Đất, đá, quặng đất hiếm –

Xác định hàm lượng các nguyên tố đất hiếm - Phương pháp khối phổ plasma cảm ứng (ICP – MS)

Soils, rocks ores of rare earth elements –

Determination of rare earth elements content – Inductively coupled plasma mass spectrometry ICP-MS

CẢNH BÁO - Khi áp dụng tiêu chuẩn này có thể liên quan đến các vật liệu, thiết bị và các thao tác gây nguy hiểm. Tiêu chuẩn này không đưa ra được hết tất cả các vấn đề an toàn liên quan đến việc sử dụng chúng. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải tự thiết lập các thao tác an toàn thích hợp và xác định khả năng áp dụng hoặc các giới hạn qui định trước khi sử dụng tiêu chuẩn

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định yêu cầu kỹ thuật cho phương pháp đo phổ khối lượng plasma cảm ứng (ICP-MS) xác định hàm lượng các nguyên tố đất hiếm riêng biệt Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (16 nguyên tố) có hàm lượng từ 1 gam/tấn trở lên trong các loại mẫu đất đá và quặng hiếm.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

TCVN 7151 (ISO 648), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Pipet một mức.*

TCVN 7153 (ISO 1042), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Bình định mức.*

TCVN 9924:2013, *Đất, đá quặng – Quy trình gia công mẫu sử dụng cho các phương pháp phân tích hóa học, hóa lý, röntgen, nhiệt.*

3 Nguyên tắc của phương pháp

Mẫu được phân hủy bằng hỗn hợp axit HCl, H₂SO₄ và loại bỏ silic có trong mẫu bằng HF. Mẫu được hòa tan bằng HNO₃ nồng độ 2 %, các nguyên tố đất hiếm trong mẫu được chuyển về dung dịch dạng muối nitrat. Mẫu được nguyên tử hóa rồi ion hóa trong plasma argon cảm ứng cao tần. Sau đó được thu và phát hiện phổ khối m/Z (bằng Detector) ghi lại được phổ khối ICP-MS từ đó xác định được nồng độ ion của chất. Hàm lượng các nguyên tố được xác định bằng đường chuẩn trên thiết bị ICP – MS.

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử loại siêu tinh khiết phân tích và nước phù hợp với loại 1 của TCVN 4851 (ISO 3696).

4.1 Axit clohidric HCl d = 1,19; dung dịch HCl (1+1).

4.2 Axit sunfuric H₂SO₄ d = 1,84; dung dịch HCl (1+1)

4.3 Axit flohidric HF d=1,14.

4.4 Axit nitric HNO₃ d=1,4; HNO₃ (1+1); dung dịch HNO₃ 2 % (theo thể tích).

4.5 Axit Percloric HClO₄ d=1,68.

4.6 Khí argon Ar ≥ 99,99 %.

4.7 Kali hidro florua (KHF₂) tinh thể, dạng tinh khiết dùng trong phân tích.

4.8 Dung dịch chất chuẩn các nguyên tố đất hiếm dùng cho ICP-MS 100 mg/l;

4.9 Dung dịch làm việc các nguyên tố đất hiếm dùng cho ICP-MS 10 mg/l dùng trong ngày

4.10 Dung dịch chuẩn máy dùng cho ICP-MS (tuning solution) gồm các nguyên tố Ce, Co, Li, Mg, Ti, Y có nồng độ 1 µg/l trong axit HNO₃ 2%.

4.11 Mẫu chuẩn quặng đất hiếm

5 Thiết bị, dụng cụ

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau:

5.1 Máy đo phổ khối lượng plasma cảm ứng cao tần (ICP-MS) có plasma cảm ứng làm bộ phận ion hóa, đầu đốt bằng thạch anh, buồng phun, ống phun, bộ phận nạp mẫu và bộ lấy mẫu tự động, tùy chọn. Các thông số của thiết bị ICP-MS được nêu trong Bảng 1.

Bảng 1 - Các thông số của thiết bị ICP-MS

Thông số máy	Giá trị
Công suất cao tần (RF Power)	1550W
Độ sâu mẫu (Smpl Depth)	8.0 mm
Khí mang (Carrier Gas)	1.05 L/min

Khí tạo plasma (Plasma gas)	15 L/min
Khí phụ trợ (Auxiliary gas)	0.9 L/min
Áp suất chân không (khi đo mẫu)	$1.10^{-4} - 2.10^{-3}$ Pa
Áp suất chân không (khi để máy Standby)	$1.10^{-5} - 6.10^{-4}$ Pa
Water RF/WC/IF	48 vòng/phút
Tốc độ bơm mẫu	0.3 rps
Tốc độ bơm rửa	0.3 rps
Nhiệt độ nước làm mát	22°C
Nước làm mát	2.4 L/phút
Dạng phổ	Full Quant
Thời gian đo cho 1 chỉ tiêu	0.09 giây
Số lần đo lặp	3 lần

5.2 Cân phân tích độ chính xác 0,0001 g.

5.3 Lò nung có điều khiển nhiệt độ đến $1000^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$.

5.4 Bát bạch kim dung tích 150 ml.

5.5 Chén sứ dung tích 30 ml.

5.6 Cốc chịu nhiệt dung tích 100 ml, 250 ml.

5.7 Bình định mức phù hợp theo loại A của TCVN 7153 (ISO 1042) dung tích 50 ml; 100 ml; 250 ml.

5.8 Tủ sấy có điều khiển nhiệt độ đến $300^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

6 Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị và gia công mẫu thử theo TCVN 9924:2013.

7 Cách tiến hành

7.1 Phân hủy mẫu

Cân 0,5 g mẫu chính xác đến 0,0001 g vào chén sứ đã được sấy khô trước đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ $105^{\circ}\text{C} + 110^{\circ}\text{C}$ trong 2 h, đốt ở nhiệt độ $550^{\circ}\text{C} + 600^{\circ}\text{C}$ trong 2 h cho cháy hết các chất hữu cơ.

Chuyển mẫu vào cốc 250 ml, thêm vào cốc chứa mẫu 15 ml HCl (1+1) (4.1) và 15 ml H_2SO_4 (1+1) (4.2). Đậy nắp kính, đặt cốc lên bếp điện đun nhẹ, lấy cốc ra để nguội tia rửa nắp kính, bỏ nắp kính và tia xung quanh cốc, sau đó đặt lên bếp điện đun nhẹ đến thoát hết khí SO_3 , lấy xuống để nguội.

Thêm vào 25 ml HNO_3 (1+1) (4.4) đậy nắp kính đun sôi nhẹ, lấy ra tia rửa 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 định lượng vào bình định mức 250 ml (5.6).

TCVN 12887:2020

Rửa thật kỹ phần không tan trên giấy lọc, để khô giấy lọc và phần không tan, cho vào chén sứ (5.5) đem đốt ở nhiệt độ 650 °C đến cháy hết giấy lọc (không còn tàn đen). Lấy ra để nguội, chuyển vào bát bạch kim (5.4).

Thêm vào 10 ml H_2SO_4 (1+1) (4.2) và 15 ml HF d= 1,14 (4.3), đặt lên bếp điện, đun nóng đến hết khí SO_3 . Tiếp tục thêm 10 ml $HClO_4$ đậm đặc (4.5) cô đến khô hết khói trắng, lấy xuống để nguội thêm vào 15 ml HNO_3 (1+1) (4.4) đun sôi nhẹ trong 5 min, lấy xuống để nguội dùng thìa thủy tinh có đầu bọc cao su cọ rửa bát bạch kim bằng dung dịch HNO_3 2 % (4.4) vào cốc 250 ml (5.6), để cách đêm, lọc qua giấy lọc định lượng vào bình định mức 250 ml (5.7) chứa dung dịch ban đầu (dung dịch 1), rửa giấy lọc 7 đến 8 lần.

Lấy tủa đã được lọc cho vào chén sứ (5.5) đốt ở 650 °C cho đến khi cháy hết giấy lọc (trong 2 h). Lấy ra để nguội cho vào bát bạch kim (5.4), thêm vào một lượng nhỏ KHF_2 (0,1 g) (4.7), trộn đều nung ở 870 °C đến khi thu được khối chảy đồng nhất (khoảng 10 min). Lấy chén ra để nguội, thêm vài giọt $HClO_4$ đặc (4.5) và đun trên bếp đến khô để đuổi HF dư trong chất chảy. Lặp lại thao tác này một lần nữa. Thêm vào 10 ml HNO_3 (1+1) (4.4) đun nhẹ đến khi tan hoàn toàn, lọc qua giấy lọc định tính, gộp dung dịch thu được với dung dịch lần đầu (dung dịch 1). Dùng nước cất định mức định mức đến vạch và lắc đều được dung dịch 1.

Hút 10 ml dung dịch 1 vào cốc 100 ml (5.8), đun đến cạn khô (không được cháy), cho vào 10 ml HNO_3 (1+1) (4.4) đun sôi nhẹ đến tan trong. Để nguội và định mức vào bình 100 ml (5.7) bằng nước cất được dung dịch 2, lắc đều, để ổn định dung dịch trong 2 h, trước khi đem phân tích trên máy khối phổ ICP-MS để xác định các nguyên tố đất hiếm lọc qua mạng lọc tránh sai số..

Mẫu trắng, mẫu chuẩn được làm đồng thời với mẫu phân tích.

7.2 Xây dựng đường chuẩn

7.2.1 Chuẩn bị dãy dung dịch tiêu chuẩn

Dùng pipet hoặc micropipet hút lấy dung dịch tiêu chuẩn làm việc các nguyên tố đất hiếm có nồng độ 10 mg/l (4.9) để có các dung dịch nồng độ lần lượt là 0 µg/l; 1 µg/l; 10 µg/l ; 100 µg/l; 200 µg/l; 500 µg/l; 1000 µg/l; 2000 µg/l vào bình định mức 50 ml (5.10) trong nền axit HNO_3 2 % (4.4).

7.2.2 Đo dung dịch đường chuẩn

Trước khi phân tích trên ICP-MS cần chạy dung dịch tuning (4.9) để chuẩn máy

Cài đặt thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất và đốt Plasma. Để ổn định thiết bị trong 2 h, tối ưu hóa việc cài đặt. Cài đặt phương pháp xác định hàm lượng 16 nguyên tố đất hiếm riêng biệt trong mẫu.

Đưa dãy chuẩn vào vị trí đo trên khay đo mẫu tự động.

Đo dung dịch có hàm lượng thấp đến hàm lượng cao. Sử dụng tốc độ đếm (số đếm/sec) và các nồng độ để dựng đường chuẩn. Xác định đường dài tuyến tính dãy chuẩn.

7.3 Đo mẫu bằng phương pháp phổ khối lượng trên thiết bị ICP-MS

Lấy lần lượt các dung dịch mẫu phân tích vào ống đo của bộ lấy mẫu tự động (AS), để ống đo vào khay của AS như sau: mẫu trắng, mẫu chuẩn, mẫu phân tích.

Mẫu được tự động đo lần lượt mẫu trắng, mẫu chuẩn, mẫu phân tích. Sử dụng đường chuẩn để chuyển tốc độ đếm sang đơn vị nồng độ. Từ đường chuẩn khi đo mẫu sẽ xác định được nồng độ của nguyên tố cần phân tích (C).

Cài đặt chế độ đo mẫu để cứ mỗi 10 mẫu thì đo lại mẫu chuẩn một lần để kiểm tra độ ổn định của tốc độ đếm theo thời gian

8 Tính kết quả

8.1 Tính hàm lượng các nguyên tố đất hiếm

Hàm lượng của từng nguyên tố đất hiếm được tính theo công thức

$$R \text{ (g/t)} = \frac{(C - C_0) \times V \times K}{m \times 1000}$$

trong đó:

C: Nồng độ từng nguyên tố đất hiếm có trong dung dịch đo, µg/l;

C₀: Nồng độ từng nguyên tố đất hiếm có trong dung dịch đo mẫu trắng, µg/l;

V: Thể tích định mức dung dịch phân hủy, ml;

m : Lượng cân mẫu, g;

K : Hệ số pha loãng; Hệ số pha loãng của phương pháp là 10.

R : Hàm lượng nguyên tố đất hiếm cần phân tích, g/t.

(Kết quả hàm lượng nguyên tố đất hiếm được lấy sau dấu phẩy 2 chữ số)

8.2 Sai số phân tích

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định lặp hoặc tái lập có độ chụm lặp lại RSD không vượt quá giá trị D trong bảng 1:

$$RSD = \frac{X_{cb} - X_{kt}}{\bar{X}} \times 100$$

$$\bar{X} = \frac{X_{cb} + X_{kt}}{2}$$

Trong đó:

RSD là độ lệch tương đối.

X_{cb} là kết quả phân tích mẫu cơ bản.

X_{kt} là kết quả phân tích mẫu lặp hoặc mẫu tái lập.

Bảng 1 – Sai số phân tích

TT	Dải hàm lượng (gam/tấn)	Eu	Tb	Ho	Tm	Lu	Gd	Dy	Er	Yb	Sm	Sc	Pr	Nd	Sc	Y	La	Ce
1	Từ 0,1 đến nhỏ hơn 10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20						
2	Từ 10 đến nhỏ hơn 100	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	10	10	10	10	10	10
3	Từ 100 đến nhỏ hơn 500						12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
4	Từ 500 đến nhỏ hơn 1000						10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
5	Từ 1000 trở lên						8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm các thông tin sau:

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Nhận dạng mẫu thử;
- Tên và địa chỉ phòng thử nghiệm;
- Ngày tiến hành thử nghiệm;
- Kết quả thử nghiệm;
- Mọi thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là tùy chọn và các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm.

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] TCCS 02/XH:2012 Quặng đất hiếm – Xác định hàm lượng các nguyên tố đất hiếm – Phương pháp khối phổ ICP-MS.
