

# Tách và xác định các nguyên tố đất hiếm trong lớp phủ bằng phương pháp sắc ký điện di mao quản (CEC)

Đào Đức Hào

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên  
Khoa Hóa học

Luận văn Thạc sĩ ngành: Hóa phân tích; Mã số: 60 44 29

Người hướng dẫn: PGS.TS. Nguyễn Văn Ri

Năm bảo vệ: 2011

**Abstracts.** Tổng quan về nguyên tố đất hiếm, các biện pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại, phương pháp photphat hóa, phương pháp tách và xác định các nguyên tố đất hiếm. Nghiên cứu chế tạo lớp phủ photphat hóa và khả năng loại trừ các yếu tố ảnh hưởng (loại trừ ảnh hưởng của Sắt). Khảo sát ảnh hưởng của dung dịch đệm điện di; một số nguyên tố trong quá trình tách và xác định các nguyên tố đất hiếm; từ đó đánh giá chung về phép đo CE và xây dựng đường chuẩn của các nguyên tố đất hiếm và phân tích mẫu lớp phủ photphat và mẫu lớp mạ Zn-Ni-NTĐH.

**Keywords.** Nguyên tố đất hiếm; Phương pháp sắc ký; Hóa phân tích; Điện di mao quản

## Content

### MỞ ĐẦU

Ngày nay kim loại đất hiếm (KLĐH) đã trở thành vật liệu chiến lược cho các ngành công nghệ cao. Trên thế giới tài nguyên đất hiếm có tiềm năng rất lớn, cho đến nay tổng trữ lượng ôxit đất hiếm cấp R1E đã đạt tới 119 triệu tấn. Tổng trữ lượng KLĐH của Việt Nam hiện nay theo dự báo có khoảng 22.353.000 tấn  $Re_2O_3$ .

Ở nước ta môi trường khí hậu nhiệt đới, nóng ẩm, là điều kiện lý tưởng cho ăn mòn kim loại, tỷ lệ vật liệu kim loại được sử dụng còn cao, vì vậy thiệt hại do ăn mòn chắc chắn sẽ lớn hơn.

Một trong những biện pháp chống ăn mòn kim loại là sử dụng lớp phủ photphat hóa bề mặt. Để tăng hiệu quả bảo vệ của lớp phủ photphat hóa có thể đưa thêm lượng nhỏ phụ gia là các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) và một số kim loại chuyển tiếp như Mn, Ni.... Chỉ với một lượng nhỏ các chất phụ gia đó có tác dụng tăng độ bền lớp phủ, chống ăn mòn,

bảo vệ kim loại khỏi môi trường gây hại đồng thời cũng có thể nâng cao hiệu quả thẩm mỹ của lớp phủ như làm cho lớp phủ mịn và sáng hơn.

Có nhiều phương pháp định lượng chính xác các phụ gia này như ICP-OES, ICP-MS, CE... Công trình này nghiên cứu điều kiện thích hợp cho việc tách và xác định các nguyên tố đất hiếm trong lớp phủ bằng phương pháp sắc ký điện di mao quản.

## CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

### 1.1 Các nguyên tố đất hiếm.

#### 1.1.1. Đặc điểm chung về các NTĐH.

Suốt 4 thập kỷ qua, các tính năng vật lý và hóa học đặc biệt của các nguyên liệu đất hiếm là trung tâm của các nghiên cứu, sáng tạo, phát minh với rất nhiều ứng dụng kỹ thuật từ macro đến micro và nano cho nhiều ngành công nghiệp khác nhau.

Do tính chất không độc hại và các tính năng hóa lý không thể thay thế nên các nguyên tố đất hiếm vẫn chiếm thế độc tôn trong rất nhiều ứng dụng công nghệ cao.

Đến nay việc xác định hàm lượng các NTĐH của vỏ trái đất đã cho thấy trữ lượng các NTĐH không phải hiếm.

Hàm lượng các NTĐH trong vỏ trái đất được trình bày trong *Bảng 1*.

#### 1.1.1.1. Ba hướng ứng dụng đất hiếm:

- Sử dụng làm chế phẩm vi lượng ĐH 93 nhằm nâng cao năng suất cây trồng.
- Sử dụng trong xúc tác lọc khí độc từ lò đốt rác y tế và ô tô xe máy.
- Sử dụng để chế tạo nam châm trong các máy phát thủy điện cực nhỏ.

#### 1.1.1.2. Nguồn tài nguyên đất hiếm Việt Nam:

Theo Tổng cục địa chất, trữ lượng các mỏ đất hiếm ở Việt Nam khoảng 7 - 8 tỉ tấn, điều kiện khai thác thuận lợi. Đây là nguồn nguyên liệu dồi dào cho phát triển ngành công nghiệp điện tử, thủy tinh, luyện kim...

### 1.2 Hợp chất phức của các nguyên tố đất hiếm trong dung dịch

Các ion nguyên tố đất hiếm có bán kính ion nhỏ, điện tích lớn và obitan d và f trống nên rất dễ tạo phức với các phối tử vô cơ như halozenua, cacbonat và sunfat.

Powell và Farrell đã nghiên cứu rất kỹ khả năng tạo phức của ba phối tử hữu cơ: axit glycolic, axit lactic và axit  $\alpha$ -hydroxyizobutyric (HIBA).

### 1.3 Các biện pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại

Đến nay đã có rất nhiều biện pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại một cách cơ bản và hiệu quả nhưng nó gặp phải không ít những khó khăn và hạn chế như: Chi phí rất lớn hoặc gặp phải vấn đề về môi trường do không có khả năng tái chế. Trong đó bảo vệ kim loại bằng các lớp phủ: phương pháp nhiều ưu điểm nhất và rẻ nhất hiện nay như :

Các lớp phủ kim loại phủ lên bề mặt kim loại được bảo vệ nhằm hai mục đích: làm đẹp hình thức cho vật được bảo vệ và nâng cao độ bền, kéo dài tuổi thọ của vật được bảo vệ.

### 1.4 Giới thiệu về phương pháp photphat hoá

#### 1.4.1. Tình hình nghiên cứu lớp phủ bảo vệ kim loại

##### 1.4.1.1. Nghiên cứu ở nước ngoài

Ở các nước phát triển như Pháp và Nga công nghệ photphat hoá bề mặt đã có từ những năm 1906. Từ năm 1986 xuất hiện công nghệ photphat hóa mới ở hầu hết các nước có nền công nghiệp phát triển. Từ những năm đầu của thế kỉ 21 này một công nghệ photphat hóa mới lại xuất hiện với những phụ gia làm biến tính lớp photphat hóa bằng các NTĐH.

##### 1.4.1.2. Nghiên cứu trong nước

Trong nước chủ yếu áp dụng công nghệ photphat hóa nóng do Liên Xô và Trung Quốc chuyển giao từ những thập niên 80.

Những mấy năm gần đây, nhờ sự phát triển của khoa học kỹ thuật đặc biệt là photphat hoá nguội với phụ gia Ni, Cu, Cr... đã được ứng dụng rộng rãi.

#### 1.4.2. Công nghệ photphat hoá

##### 1.4.2.1. Đặc điểm của công nghệ photphat hoá

Công nghệ photphat hoá là tạo ra một lớp muối photphat không tan bám trên bề mặt kim loại khi nhúng các chi tiết sắt thép vào dung dịch muối photphat.

##### 1.4.2.2. Tạo màng Photphat hoá

Nguyên tắc của phương pháp tạo màng photphat đó là tạo lớp muối photphat kết tủa trên bề mặt kim loại.

### 1.5. Tổng quan về các phương pháp tách và xác định các nguyên tố đất hiếm.

### 1.6. Các phương pháp xác định các nguyên tố đất hiếm.

#### 1.6.1. Phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử.

Một chất khi hấp thụ năng lượng ở một giới hạn nào đó, sẽ kích thích điện tử của phân tử. Ở trạng thái kích thích phân tử chỉ tồn tại  $10^{-8}$  giây nó lập tức trở về trạng thái ban đầu và giải phóng năng lượng đã hấp thụ dưới dạng ánh sáng, hiện tượng này gọi là hiện tượng phát quang.

#### 1.6.2. Phương pháp kích hoạt neutron

Phân tích kích hoạt neutron bao gồm: Phương pháp kích hoạt neutron dụng cụ (INAA) và phương pháp kích hoạt neutron có xử lý mẫu (RNAA).

Phân tích kích hoạt neutron dụng cụ là phương pháp đơn giản không cần phân huỷ hoá học mẫu chiếu xạ mà chỉ để nguội sau một thời gian nhất định tùy thuộc vào thời gian sống của đồng vị phóng xạ nguyên tố cần phân tích, rồi tiến hành ghi phổ gama của mẫu phân tích và mẫu chuẩn trong cùng điều kiện.

#### 1.6.3. Phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử.

Nguyên tắc của phương pháp này là làm bay hơi một lượng nhỏ mẫu và kích thích đám hơi nguyên tử đủ để nó bức xạ các ánh sáng đặc trưng trong nguồn phóng điện hồ quang hoặc tia lửa điện.

#### 1.6.4. Phương pháp phổ khối plasma cảm ứng ICP-MS

Phương pháp phổ khối lượng dựa trên sự tách các hạt tích điện theo tỉ số khối lượng/điện tích của chúng.

Phương pháp này ưu việt ở chỗ có thể phát hiện được hầu hết các nguyên tố trong bảng tuần hoàn.

#### 1.6.5. Phương pháp sắc ký

##### 1.6.5.1. Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao.

Phạm vi áp dụng của sắc ký lỏng hiệu năng cao là rất rộng rãi và phong phú từ các hỗn hợp của các ion vô cơ đơn giản, hỗn hợp các chất phức tạp có tính chất hoá học giống nhau đến hỗn hợp các chất hữu cơ trong các đối tượng mẫu phức tạp.

##### 1.6.5.2. Phương pháp sắc ký điện di mao quản hiệu năng cao (HPCEC)

HPCEC là một kỹ thuật tách và xác định đồng thời các chất trong một hỗn hợp dựa vào nguyên tắc của sự điện di trong mao quản có chứa dung dịch đệm điện di và được điều khiển bằng lực điện trường E do nguồn thế cao một chiều áp vào hai đầu mao quản.

Phân tích định lượng bằng sắc ký điện di mao quản:

Bảng 2: Dãy chuẩn của nguyên tố phân tích

Hình 1: Đường chuẩn theo hệ tọa độ  $I_{ms} - C_x$

## CHƯƠNG 2 ĐỐI TƯỢNG VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

Để xác định riêng biệt các NTĐH trong hỗn hợp trước tiên phải tách trước khi xác định. Như đã đề cập ở trên phương pháp được chọn là phương pháp sắc ký điện di mao quản. Phương pháp này có độ chọn lọc, độ nhạy tương đối cao, tốc độ phân tích nhanh mặt khác cũng là phương pháp mới hiện đại và đang được ứng dụng rộng rãi.

### 2.1 Đối tượng và nội dung nghiên cứu.

#### 2.1.1. Đối tượng.

Nghiên cứu, khảo sát, xây dựng phương pháp tách và xác định đồng thời 13 NTĐH trong lớp phủ.

#### 2.1.2. Nội dung nghiên cứu.

Để đạt được mục tiêu đề ra một số việc cần giải quyết:

- Tổng quan các tài liệu về phương pháp phân tích các NTĐH trong nước và trên thế giới từ trước đến nay.
- Chế tạo dung dịch photphat hoá nguội với các chất phụ gia: Đồng, Niken, Xeri.
- Nghiên cứu chọn điều kiện tối ưu cho qui trình phân tích như: pH, nồng độ chất điện ly cho pha động, tách loại chất cản...
- Đánh giá thông kê phương pháp phân tích.
- Áp dụng phân tích một số mẫu phủ.
- Đánh giá phương pháp.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu.

Để thực hiện nhiệm vụ của luận văn kỹ thuật phân tích được chọn là sắc ký điện di mao quản.

#### 2.2.1. Đại cương về sắc ký điện di mao quản (CEC)

##### A. Lịch sử và phát triển:

Điện di mao quản là kỹ thuật tách chất dựa trên cơ sở sự di chuyển khác nhau của các phân tử chất trong dung dịch chất điện giải có chất đệm pH và trong một từ trường điện E nhất định, do có thế V đặt vào hai đầu mao quản sinh ra.

##### B. Cơ sở lý thuyết

1. Nguyên tắc
2. Sự điện di và sắc ký điện di mao quản hiệu suất cao
- 2.1 Dung dịch đệm pH và chất điện giải.
- 2.2. Dòng điện di thẩm thấu (EOF)

### 2.3 Chế tạo lớp phủ photphat hoá

#### A. Nguyên lý tạo lớp phủ photphat

Lớp phủ photphat hoá được tạo ra là do phản ứng giữa dung dịch photphat hoá với Sắt kim loại. Khi hoà tan các muối dihydro photphat của Fe, Mn, Zn các muối này sẽ phân ly (điện ly).

#### B. Chế tạo dung dịch.

Bảng 3: Mẫu đơn dung dịch photphat hoá có phụ da Đồng:

#### C. Chế tạo lớp phủ.

1. Phủ nguội
2. Mạ: Tiến hành mạ các mẫu sau đó đem đi phân tích lớp mạ, trong dung dịch có thành phần ở **bảng 4**

### 2.4 Nghiên cứu khả năng loại trừ các yếu tố ảnh hưởng (Loại trừ ảnh hưởng của Sắt)

2.4.1. Phương pháp trao đổi ion:

2.4.2. Phương pháp chiết

Phương pháp chiết bằng dung môi hữu cơ là phương pháp quan trọng để tách và tinh chế các chất hữu cơ và vô cơ. Kỹ thuật này được sử dụng nhiều trong các lĩnh vực khác nhau như: Công nghệ hoá học, nhiên liệu hạt nhân, tách và làm sạch các kim loại màu, kim loại hiếm và đất hiếm

Hình 2: Quy trình phân tích lớp phủ photphat hoá

## 2.5 Thiết bị và hoá chất

### 2.5.1 Thiết bị

Máy điện di của hãng Agilent bao gồm:

-Bộ phận tạo thế một chiều có  $V_{max} = 30kV$ .

-Detector UV

-Thiết bị bơm mẫu theo kiểu điện động học.

-Mao quản silica có đường kính trong  $75 \mu m$ , tổng chiều dài 80 cm, chiều dài hiệu dụng 65 cm

-Các thiết bị phụ trợ khác như: Cân phân tích  $10^{-4} g$ , máy đo pH, dụng cụ thuỷ tinh các loại, bếp điện, tủ hút độc...

### 2.5.2 Hoá chất

Các chất chuẩn NTĐH loại 1000ppm của hãng Merck (Đức), HIBA (PA), Benzylamin (PA), axit acetic (PA) của hãng Merck (Đức). Tất cả các chất chuẩn và dung dịch đệm điện di được pha bằng nước loại ion.

Pha dung dịch đệm điện di: Các dung dịch được pha bằng nước loại ion, sau đó chỉnh pH của dung dịch trên máy đo pH, dung dịch đệm điện di để được 2-3 ngày khi bảo quản trong lọ màu và để trong tủ lạnh.

## CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

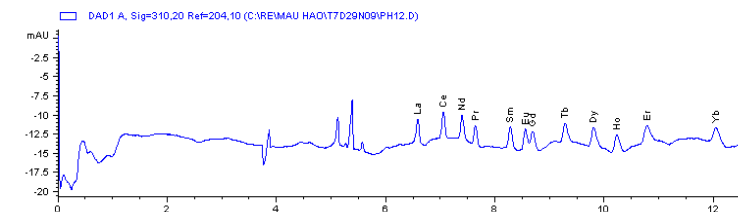
### 3.1 Khảo sát ảnh hưởng của dung dịch đệm điện di.

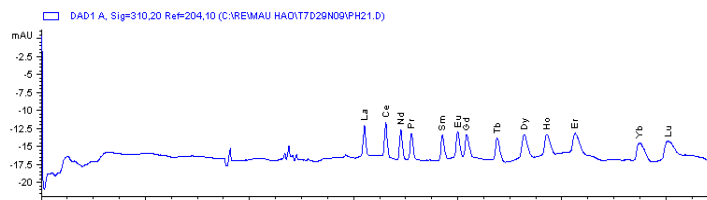
Các thông số quan trọng của dung dịch đệm là pH, nồng độ. Chúng có ảnh hưởng khá lớn đến độ nhạy và độ chọn lọc của phương pháp CE. Vì vậy chúng cần được xem xét và tối ưu.

3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch đệm điện di đến quá trình tách các NTĐH.

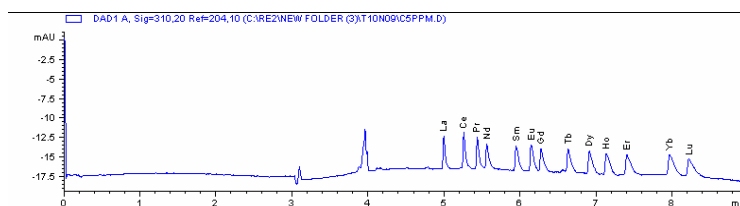
Bảng 5: Thành phần dung dịch đệm

pH	Thành phần dung dịch đệm			
	Benzylamin (mM)	Axit acetic (mM)	HIBA (mM)	NTĐH (ppm)
4,0	9	11	6	5
4,3	9	10	6	5
<b>4,6</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>6</b>	<b>5</b>
4,9	9	8	6	5
5,3	9	6,5	6	5

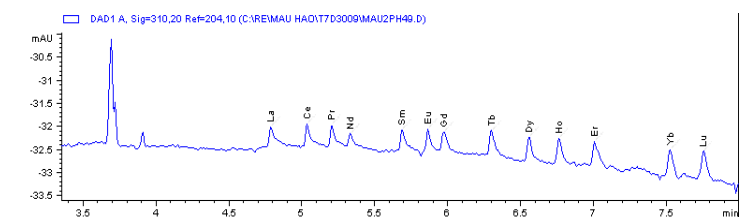




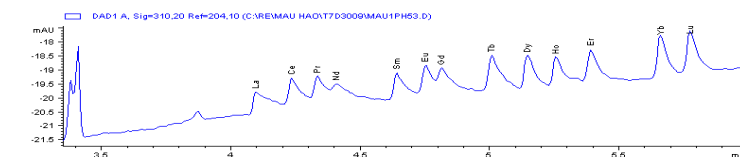
Hình 4: giá trị pH: 4,3



Hình 5: giá trị pH: 4,6



Hình 6: giá trị pH: 4,9



Hình 7: giá trị pH: 5,3

Ở pH: 4,6 pic sắc ký có độ phân giải giữa các nguyên tố tương đối tốt, pic gọn, sắc nét. Còn ở các giá trị pH: 4,0; 4,3; 4,9; 5,3 phổ điện di cho pic các nguyên tố đất hiếm không cân đối, độ nhiễu nền cao.

### 3.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ các chất điện ly trong dung dịch đệm.

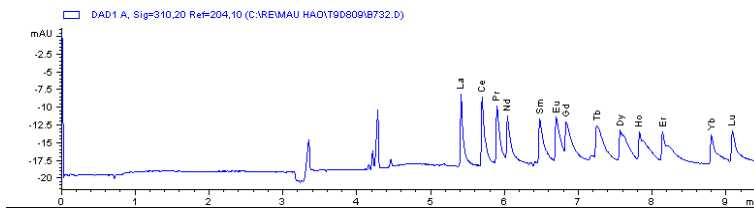
Cùng với pH của dung dịch đệm, chất điện giải (chất điện ly mạnh) trong pha động có vai trò rất quan trọng và phải có nồng độ thích hợp. Trong thực tế người ta cố gắng chọn chất đệm pH cũng đồng thời là chất điện giải của sắc ký điện di. Ở đây chúng tôi chọn

hỗn hợp benzylamin và axit axêtic vừa làm chất đệm pH vừa làm chất điện giải cho quá trình điện di.

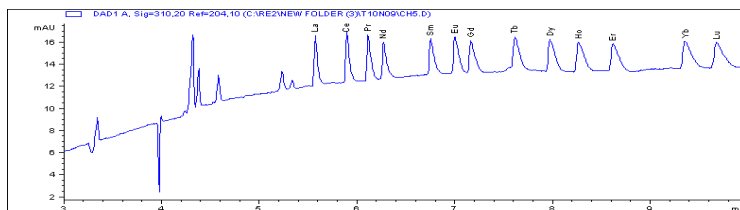
Tiến hành chạy sắc ký các dung dịch có thành phần ghi trong bảng 6:

Bảng 6: thành phần dung dịch chất điện ly ở pH: 4,6

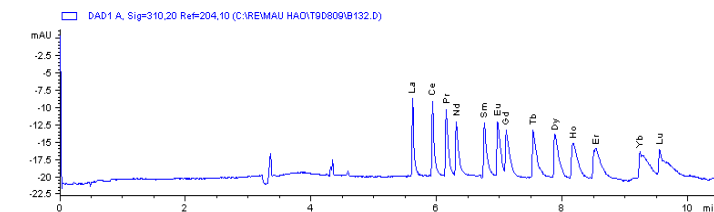
Số thí nghiệm	Thành phần dung dịch đệm			
	Benzinlamin (mM)	Axit axetic (mM)	HIBA (mM)	NTĐH (ppm)
DD 1	7,3	3,5	6	5
<b>DD 2</b>	<b>11</b>	<b>10</b>	<b>6</b>	<b>5</b>
DD 3	13	14	6	5



Hình 8: Dung dịch 1



Hình 9: Dung dịch 2



Hình 10: Dung dịch 3

Đệm dung dịch 1: thời gian di chuyển của các ion đất hiếm tương đối dài, pic của phổ ghi được rộng chân.

Đệm dung dịch 3: thời gian di chuyển của các ion nguyên tố đất hiếm nhanh làm độ phân giải không cao, pic của phổ rộng chân. Điều này có thể do khi nồng độ đệm cao gây ra hiệu ứng nhiệt Jun do dòng ampe tăng lên.

Đệm dung dịch 2 được chọn vì phổ sắc ký sắc nét, đường nền phẳng và có độ phân giải cao.

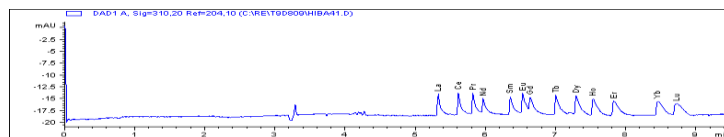
### 3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ HIBA.

Trong quá trình chạy sắc ký điện di, pha động là yếu tố hết sức quan trọng, nó quyết định đến kết quả tách pic. Hình dạng pic của 13 NTĐH phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ của axit HIBA mà chúng tạo phức.

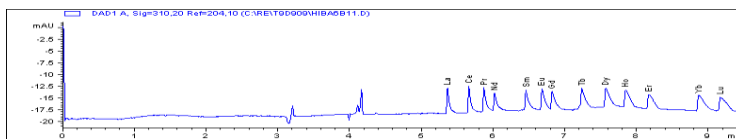
Kết quả khảo sát sự thay đổi nồng độ của axit HIBA được thể hiện ở bảng 7. Trong đó pH 4,6 cố định và nồng độ HIBA thay đổi: 4mM; 6mM và 8mM.

Bảng 7. Ảnh hưởng của thành phần pha động

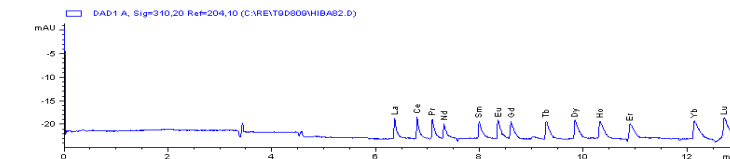
Số thí nghiệm	Thành phần dung dịch đệm			
	Benzinlamin (mM)	Axit axetic (mM)	HIBA (mM)	NTĐH (ppm)
DD1	10	10	4	5
<b>DD2</b>	<b>11</b>	<b>10</b>	<b>6</b>	<b>5</b>
DD3	12	10	8	5



Hình 11: Dung dịch 1



Hình 12: Dung dịch 2



Hình 13: Dung dịch 3

Ở nồng độ 4mM độ phân giải giữa Eu và Gd không được tốt, pic phổ ghi được có chân tương đối rộng. Có thể ở điều kiện này nồng độ HIBA chưa đủ để cho các ion nguyên tố đất hiếm tạo phức hoàn toàn.

Tổng kết chọn các điều kiện tối ưu của dung dịch đệm điện di như trong bảng 8:

Bảng 8. Các điều kiện tối ưu của dung dịch đệm điện di

Thành phần dung dịch đệm
--------------------------



Benzylamin (mM)	Axit axetic (mM)	HIBA (mM)	pH
11	10	6	4,6

Bảng 9. Tổng kết các điều kiện nghiên cứu tối ưu.

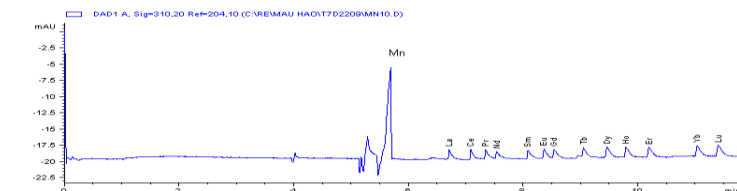
	Các yếu tố	Điều kiện
1	Detector	UV
2	Bước sóng	204 nm
3	Kích thước mao quản	Chiều dài tổng: 80 cm Chiều dài hiệu dụng: 65 cm Đường kính trong: 75 $\mu$ m
4	Thế điện di	20 kV
5	Phương pháp bơm mẫu	Điện động học: 10s, 5 kV
6	Nhiệt độ	25 độ C
7	Chất tạo phức Đệm điện di	HIBA 6mM Benzylamin 11mM+Axit acetic 10mM
8	pH	4,6

3.2 Khảo sát ảnh hưởng của một số nguyên tố trong quá trình tách và xác định các nguyên tố đất hiếm.

Sự có mặt các nguyên tố khác như Mn, Ni, Zn, Cu, ion  $PO_4^{3-}$  và Fe cũng ảnh hưởng đến quá trình tách, xác định các nguyên tố đất hiếm trong thành phần lớp phủ.

### 3.2.1. Ảnh hưởng của Mangan

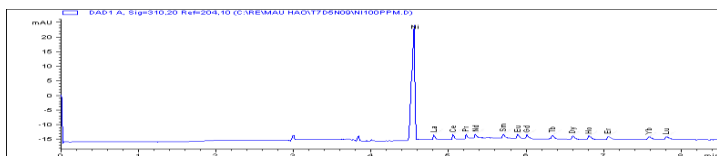
Hình 14: Ảnh hưởng của Mangan



Bảng 10: Ảnh hưởng của Mangan

C <sub>NTDH</sub> 5(ppm)		C <sub>Mn</sub> (ppm)			
		0	20	50	100
Area/La	Lần1	10,6877	10,758	10,2322	10,4527
	Lần2	10,2456	10,258	10,8657	10,1205
	TB	10,4667	10,508	10,549	10,2866

### 3.2.1. Ảnh hưởng của Niken



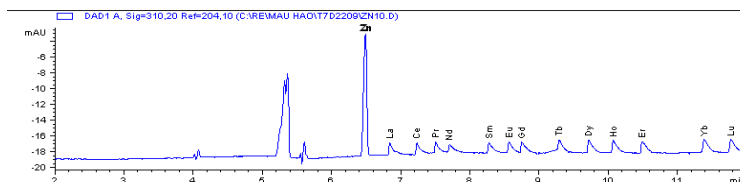
Hình 15: Ảnh hưởng của Niken

Bảng 11. Ảnh hưởng của Niken

$C_{NTĐH}$ 5(ppm)		$C_{Ni}$ (ppm)			
		0	20	50	100
Area/La	Lần1	10,4251	10,012	10,4527	10,4286
	Lần2	10,3254	10,103	10,8657	10,2658
	TB	10,3753	10,057	10,6592	10,3472

### 3.2.2. Ảnh hưởng của Kẽm

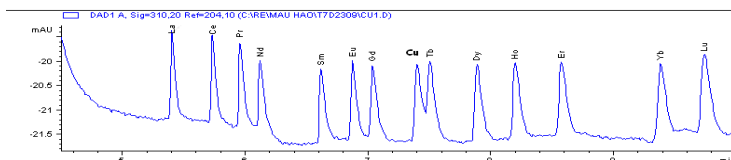
Hình 16: Ảnh hưởng của Kẽm



Bảng 12: Ảnh hưởng của Kẽm

$C_{NTĐH}$ 5(ppm)		$C_{Zn}$ (ppm)			
		0	20	50	100
Area/La	Lần1	10,0245	10,001	9,8567	10,1458
	Lần2	9,9857	10,234	9,7523	10,5463
	TB	10,0051	10,118	9,8045	10,3461

Hình 17: Ảnh hưởng của Đồng

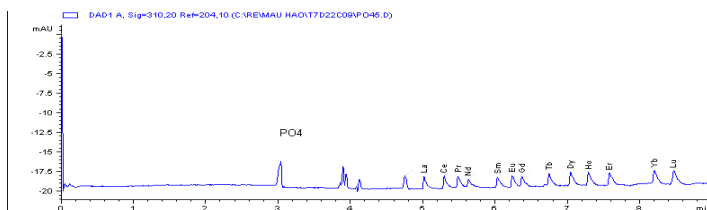


Bảng 13: Ảnh hưởng của Đồng

C <sub>NTĐH</sub> 5(ppm)		C <sub>Cu</sub> (ppm)			
		0	20	50	
Area/Tb	Lần1	14,0632	13,988	14,1256	
	Lần2	14,1254	13,857	14,5782	
	TB	14,0943	13,922	14,3519	

### 3.2.5. Ảnh hưởng của PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Hình 18: Ảnh hưởng của PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

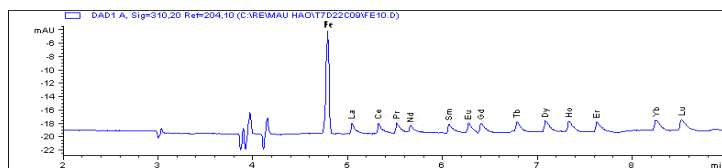


Bảng 14: Ảnh hưởng của PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

C <sub>NTĐH</sub> 5(ppm)		C <sub>PO4</sub> (ppm)			
		0	20	50	100
Area/La	Lần1	10,1246	10,321	10,1204	10,0259
	Lần2	10,0458	10,259	9,9875	10,2465
	TB	10,0852	10,29	10,054	10,1362

### 3.2.6. Ảnh hưởng của Sắt

Hình 19: Ảnh hưởng của Sắt



Bảng 15: Ảnh hưởng của Sắt

C <sub>NTĐH</sub> 5(ppm)		C <sub>Fe</sub> (ppm)			
		0	20	50	100
Area/La	Lần1	10,3578	10,242	10,7825	10,7562
	Lần2	10,8521	10,625	10,5605	10,653
	TB	10,605	10,433	10,6715	10,7046

**Kết luận:** Qua kết quả thực nghiệm chúng tôi đưa ra giới hạn các nguyên tố không ảnh hưởng đến phép đo NTĐH bằng phương pháp CE trong *Bảng 16*:

*Bảng 16. Giới hạn ảnh hưởng của các nguyên tố*

Nguyên tố phân tích	Giới hạn cho phép đo CE các NTĐH
NTĐH 5 ppm	Cu < 50 ppm
	Fe, Mn, Ni, Zn, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> < 100 ppm

### 3.3 Đánh giá chung về phép đo CE

#### 3.3.1. Khoảng tuyến tính

Bảng 17: Nồng độ và diện tích pic của La.

Hình 20: Khoảng tuyến tính giữa nồng độ và diện tích pic của La

Bảng 18: Nồng độ và diện tích pic của Ce

Hình 21: Khoảng tuyến tính giữa nồng độ và diện tích pic của Ce

Bảng 19: Nồng độ và diện tích pic của Pr

Hình 22: Khoảng tuyến tính giữa nồng độ và diện tích pic của Pr

Bảng 20: Nồng độ và diện tích pic của Nd

Hình 23: Khoảng tuyến tính giữa nồng độ và diện tích pic của Nd

Nhìn vào thực nghiệm dễ dàng nhận thấy khoảng tuyến tính của các nguyên tố đất hiếm với điều kiện đo trên lấy trung bình trong khoảng từ 1ppm đến 50ppm. Do đó khi phân tích mẫu thực tế, nếu mẫu nằm ngoài khoảng tuyến tính thì phải pha loãng.

#### 3.3.2. Giới hạn định tính (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

Hình 24: Phổ sắc ký của các NTĐH ở nồng độ 0,5 ppm

Ta nhận thấy tại nồng độ 0,5ppm thì tín hiệu của chất phân tích lớn gấp 3-5 lần tín hiệu đường nền. Như vậy, giới hạn phát hiện của phương pháp lấy bình quân (của nguyên tố nhạy nhất và kém nhạy nhất) là 0,5ppm.

Trong phân tích sắc ký, LOQ là nồng độ chất phân tích mà cho tín hiệu gấp 10 lần tín hiệu nhiễu đường nền. ( $S/N = 10$ ), tức là  $LOQ = 3,33 LOD$ . Vậy, giới hạn định lượng của phương pháp lấy bình quân là 1.66 ppm.

**Nhận xét:** Kết quả đo và tính toán cho thấy giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phép đo CE rất nhỏ. Như vậy phương pháp này hoàn toàn phù hợp để xác định các NTĐH trong lớp phủ.

#### 3.3.3. Độ thu hồi và độ lặp lại

Một phương pháp phân tích tốt ngoài việc có sai số nhỏ còn yêu cầu có độ lặp lại cao. Theo lý thuyết thống kê, các đại lượng đặc trưng cho độ lặp lại là độ lệch chuẩn SD và hệ số biến thiên (RSD%).

Hình 25: Phổ sắc ký của mẫu không chiết

Hình 26: Phổ sắc ký của mẫu sau khi đã chiết

Các kết quả được mô tả trong bảng 21:

Bảng 21: Kết quả độ thu hồi và độ lặp lại.

Như vậy:

- Đối với La:

Độ lặp lại: RSD% dao động từ 0,51% - 1,69%

Độ thu hồi: R% dao động từ 85,6% - 106,2%

Phù hợp với yêu cầu của phương pháp sắc ký

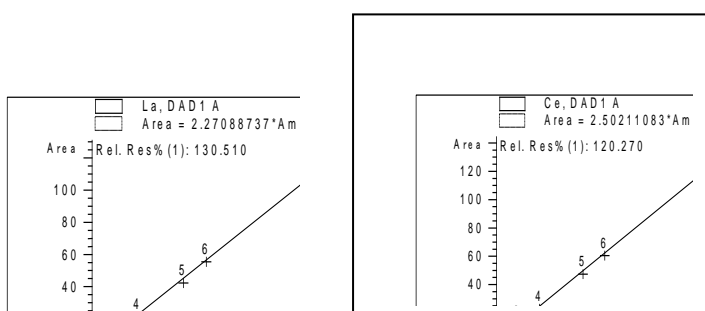
- Đối với Ce:

Độ lặp lại: RSD% dao động từ 1,23% - 1,59%

Độ thu hồi: R% dao động từ 85,2% - 111,2%

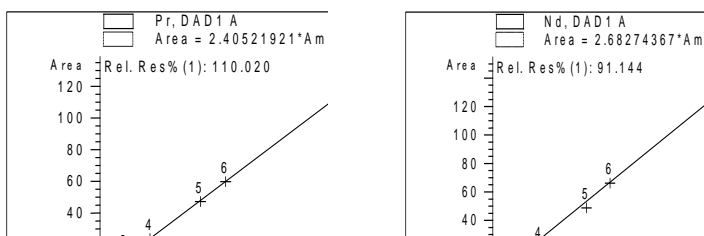
Phù hợp với yêu cầu của phương pháp sắc ký

### 3.2 Xây dựng đường chuẩn của các nguyên tố đất hiếm.



Hình 27: Đường chuẩn La

Hình 28: Đường chuẩn Ce



Hình 29: Đường chuẩn Pr

Hình 30: Đường chuẩn Nd

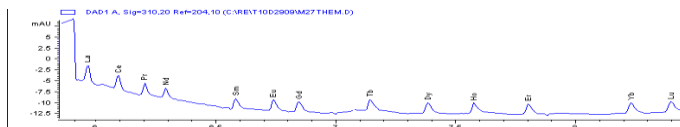
### 3.5 Phân tích mẫu lớp phủ photphat bằng phương pháp đường chuẩn

3.5.1. Pha chế dung dịch và chế tạo lớp phủ có thành phần phụ gia Đồng, Niken, Xeri.

3.5.2. Pha chế các dung dịch .

3.5.3. Chế tạo lớp phủ

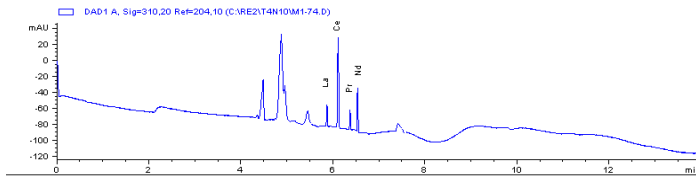
3.5.4. Phá mẫu



Hình 40: Kết quả tách peak của 13 NTĐH ở mẫu lớp phủ

5.0.1. Chế tạo lớp mạ

3.6.2. Kết quả tách pic và thành phần các NTĐH trong mẫu lớp mạ Zn-Ni-NTĐH.



Hình 41. Kết quả tách pic của một số NTĐH ở mẫu mạ

## KẾT LUẬN

- Sau một thời gian tìm hiểu và nghiên cứu luận văn đã đạt được những kết quả sau:
- Nghiên cứu, khảo sát và lựa chọn các điều kiện tối ưu cho việc xác định các NTĐH trên hệ sắc ký điện di mao quản.
- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả đo các NTĐH bằng máy sắc ký điện di mao quản, xác định giới hạn của các nguyên tố ảnh hưởng như: Cu > 50 ppm; Fe, Mn, Ni, Zn, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> >100 ppm đối với nồng độ NTĐH là 5 ppm.
- Nghiên cứu tách và loại sắt khỏi dung dịch chứa các NTĐH để xác định các NTĐH trên hệ điện di mao quản.
- Xây dựng qui trình phân tích mẫu: lập đường chuẩn, chọn các điều kiện xử lý mẫu phù hợp.

Qui trình được đánh giá bằng đường chuẩn:

- Vùng tuyến tính: khoảng tuyến tính của các nguyên tố đất hiếm nằm trong khoảng từ 1ppm đến 50ppm.
- Giới hạn phát hiện là: 0,5 ppm
- Giới hạn định lượng của phương pháp: 1,6 ppm
- Độ lặp lại: RSD% dao động từ: 0,51% - 1,69% với La, RSD% dao động từ: 1,23% - 1,59% với Ce.
- Độ thu hồi: R% dao động từ: 85,64% -106,18% với La, R% dao động từ: 85,213% - 111,25% với Ce.

Áp dụng qui trình để phân tích mẫu thực tế

Phương pháp phân tích CE là một trong những phương pháp mới với độ nhạy và độ chọn lọc tương đối cao. Bằng kỹ thuật phân tích CE cho phép xác định và định lượng đồng thời các NTĐH trong lớp phủ một cách thuận lợi và thu được kết quả chính xác với độ tin cậy cao. Việc khảo sát lựa chọn các điều kiện tối ưu cùng với kết quả phân tích mẫu thực tế cho thấy có thể xác định trực tiếp các NTĐH trong lớp phủ bằng phương pháp CE.

## References

### A. Tiếng Việt

1. Trần Minh Đạt (2007), *Nghiên cứu thành phần phụ gia nguyên tố đất*

- hiếm trong lớp phủ bảo vệ kim loại đen*, Luận văn thạc sỹ phân tích, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Hà Nội.
2. Phạm Thị Hồng Đức (2007), *Chế tạo màng phốt phát có khả năng chống ăn mòn tốt cho kim loại đen*, Luận văn thạc sỹ phân tích, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Hà Nội.
  3. Nông Mạnh Dũng (2001), *Tách và xác định các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp điện di mao quản*, Khoá luận tốt nghiệp bộ môn phân tích, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội.
  4. Nguyễn Thị Hạnh (2007), *Phân tích lượng nhỏ các NTĐH trong lớp phủ bảo vệ bề mặt kim loại bằng phương pháp huỳnh quang*, Khoá luận tốt nghiệp bộ môn phân tích, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Hà Nội.
  5. Trần Tứ Hiếu (2000), *Hoá phân tích*, NXB Đại học Quốc gia, Hà Nội.
  6. Trương Ngọc Liên (2002), *Điện hóa lý thuyết*, NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.
  7. Phạm Luận (1999), *Cơ sở lý thuyết về Sắc ký điện di mao quản hiệu suất cao*, Khoa hoá, Bộ môn Phân tích, ĐHKH Tự nhiên xuất bản, Tr3-20.
  8. Phạm Luận (2002), *Cơ sở lý thuyết của phương pháp phân tích phổ khối lượng nguyên tử, phép đo ICP-MS*, Đại học Khoa học tự nhiên, Hà Nội.
  9. Phạm Luận (1999), *Bài giảng về cơ sở lý thuyết các phương pháp phân tích phổ quang học*, Khoa hoá, Đại học Khoa học tự nhiên, Hà Nội.
  10. Phạm Luận (1998), *Cơ sở lý thuyết của phương pháp phân tích phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử tập I, II*, Khoa hoá, Đại học Khoa học tự nhiên, Hà Nội.
  11. Đoàn Thị Mai (2007), *Nghiên cứu thành phần phụ gia Niken trong lớp phủ bảo vệ kim loại đen*, Luận văn thạc sỹ phân tích, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Hà Nội.
  12. Đặng Vũ Minh (1992), *Tình hình nghiên cứu công nghệ và ứng dụng đất hiếm*, Viện Khoa học Việt Nam, Hà Nội.
  13. Vũ Hoàng Minh (1997), *Tách và xác định riêng biệt các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp quang phổ plasma ICP-AES*, Báo cáo tổng kết đề án khoa học, Bộ Công nghiệp.
  14. Trịnh Xuân Sén (2002), *Điện hóa học*, NXB Đại học Quốc gia, Hà Nội.
  15. Nguyễn Ngọc Sơn (2006), *Nghiên cứu xác định một số nguyên tố đất hiếm trong Yttri tinh khiết bằng phép đo phổ plasma ICP-MS*, Luận văn thạc sỹ phân tích, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Hà Nội.
  16. Võ Văn Tân (2007), *Hoá học các nguyên tố đất hiếm*, NXB Giáo Dục, Hà Nội.
  17. Trần Thị Trang (2008), *Nghiên cứu thành phần lớp phủ pyrophotphat trên kim loại đen có phụ NTĐH và một số nguyên tố khác nhằm hạ nhiệt độ thiêu kết*, Khoá luận tốt nghiệp bộ môn phân tích, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Hà Nội.
  18. N.T Uyển (1979), *Giáo trình chuyên đề NTĐH* Khoa hoá ĐHTH Hà Nội Tr.40.
  19. Nguyễn Thị Ngọc Yến (2005), *Nghiên cứu chế tạo hệ dung dịch ức chế gỉ bảo vệ các kết cấu thép vùng biển*, Báo cáo tổng kết khoa học và công nghệ, Viện Công nghệ, Hà Nội.

20. Viện Công nghệ (1986), *Những vấn đề cơ bản về công nghệ phot phát hoá* (tài liệu lưu hành nội bộ).

### Tiếng Anh

21. Alimad.S, Chanhurg.M.S (1984), “Determination REEs in high-purity Uranium”, *Juor. Radioanal. Nucl. Chem*, (2), 207-208.
22. Bi-feng Liu, Liang-bin Liu, Jie-ke Cheng (1998), Separation and determination of thorium, uranium and mixed rare-earth elements as their UV:VIS absorbing complexes by capillary zone electrophoresis, *Talanta* 47, 291–299.
23. Cassidy R.M (1976) “Determination of REEs in rock by liquid chromatography”, *chem. Geol.* 67, 185-195.
24. Del Mar Castineira Gomez Maria, Brandt Rolf, Jakubowski Norbert, Andersson Jan T. (2004), Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Journal of Agricultural and Food Chemistry, [J. Agric. Food Chem.]*, vol 52, no. 10, pp. 2953-2961.
25. D.Ishit, A.Hikose, Y.Iwasaki (1978) “Cation exchange separation of 16 Rare earth metals by Microscale High-performance liquid chromatography” *journal of radioanal. Chemischy*, vol.46, 41-9.
26. F.M. Graber, H.R.Lukens and J.K. Mackenzie (1973), “Neutron activation analysis”.
27. N.A. Frigerio Metal phthalocyanines. (March, 27 th 1962 - US patent 3027391...of some rare-earth phthalocyanines.
28. Gueguen Celine, Dominik Janusz, Perret Didier (2001), Use of chelating resins and inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of trace and major elements in small volumes of saline water samples, *Fresenius journal of analytical chemistry*, vol. 370, no. 7, pp. 990-912.
29. Hamanaka T., Rong W., Ikeda K., Sawatari H., Chiba K., Haraguchi H. (1999), Multielement determination of rare earth elements in geochemical samples by liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical sciences*, vol. 15, no. 1, pp. 17-22.
30. Hikaru Okamoto, Takeshi Hirokawa (2003), Application of electrokinetic supercharging capillary zone electrophoresis to rare-earth ore samples, *Journal of Chromatography A*, 990, 335–341.
31. Hiroaki Onoda, Kazuo Kojima, Hiroyuki Nariai (2006), Additional effects of rare earth elements on formation and properties of some transition metal pyrophosphates, *Journal of alloys and compounds*. Vol 408, pp 568 – 572
32. J.Bellanger. (1976) “Determination of Ytterbium by graphite furnace atomic absorption in digested samples and feces using Ta-coated graphite tubes” *J. of Atomic Spectroscopy*, vol 8, No-4, 140-141.
33. J.V. Adam (1969) “Distribution of lanthanite in mineral”, *US Geological survey research*, vol 147, 38-44.
34. Khorge C.R., Chakraborty P., Saran R. (2000), Determination of rare



- earth elements in iron-rich geological samples by ICP-OES, *Atomic spectrometry. [At. Spectr.]*, vol 21, no 6, pp. 220-224.
35. Kyue-Hyung Lee, Seiichiro Shishio, Isao Kusachi, Shoji Motomizu (2000), Determination of lanthanoids and yttrium in JGb2 and JR3 by inductively coupled plasma-mass spectrometry after cationexchange pretreatment, *Geochemical Journal*, vol.34, pp. 383-393.
  36. Man He, Bin Hu, Zucheng Jiang, Yan Zeng (2004), Development and validation method for the determination of rare earth impurities in high purity neodymium oxide by ICP-MS, *Atomic spectroscopy*, vol. 25, no. 1, pp. 13-20.
  37. Nevin O' ztekin, F. Bedia Erim (2000), Separation and direct UV detection of lanthanides complexed with cupferron by capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, 895, 263–268.
  38. N.G. Eby (1972), *Anal. Chem.* 44, 2137.
  39. Pedreira W.R., Da silva Queiroz C.A., Abrao A., Pimentel M.M. (2004), Quantification of trace amounts of rare earth elements in high purity gadolinium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), *Journal of Alloys and Compounds, [J.Alloys Compd.]*, vol 374, pp. 129-132.
  40. P.Jandik, B.Bornn (1993), *Capillary Electrophoresis of small molecules and ions*. VCH New York.
  41. P.T Fich and D.S. Rusell (1951), *Anal. Chem.* 23, 1469.  
Radiochemical determination of neodymium, and cerium in Fission products
  42. Shu Xiuu Zhang S. Murachi S., Imasaka T., Watannabe M. (1995), Determination of rare earth impurities in ultrapure europium oxide by inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta.*, vol. 314, no. 3, pp. 193-201.
  43. S.M. Aljlobory, M.J.Aladid. (1990), “ INNA of Zr, La, Ce and Nd in geological sample in the presence different Uranium concentration” *J. Radio, Anal. Nucl. Chem.* Vol 139, 31-35.
  44. Xinde Cao, Ming Yin, Bing Li (1999), Determination of rare earth impurities in high purity gadolinium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry after 2-ethylhexylhydrogen-ethylhexy phosphonate extraction chromatographic separation, *Talanta: (Oxford)*, vol 48, no.3, pp. 517-525.
  45. Xinde Cao, Ming Yin, Guiwen Zhao, Jiayi Li. (1998), Determination of ultratrace rare earth elements in tea by ICP-MS with microwave digestion and AG50W-x8 cation exchange chromatography, *Analyst, May*, vol.123, pp. 1115-1119.