

Nghiên cứu hoàn thiện quy trình phân tích chì trong sản xuất thuốc gọi nỏ chì Azotua bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử

Chu Việt Sơn

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. Đỗ Quang Trung

Năm bảo vệ: 2011

Abstract. Tổng quan về thuốc gọi nỏ (thuốc nỏ sơ cấp); chì azotua. Giới thiệu về công ty hóa chất 21 và công nghệ sản xuất chì azotua. Nghiên cứu phương pháp xác định hàm lượng chì trong quá trình sản xuất chì azotua. Trình bày quy trình thực nghiệm phân tích chì azotua bằng phương pháp chuẩn độ thể tích và phân tích hàm lượng chì trong chì azotua bằng phương pháp F-AAS. Đưa ra kết quả thực nghiệm và thảo luận: ảnh hưởng của các yếu tố đến kết quả xác định hàm lượng chì theo phương pháp chuẩn độ thể tích; khảo sát lại các điều kiện đo phổ Chì bằng phương pháp F-AAS; đánh giá chung về 2 phương pháp xác định hàm lượng chì trong thuốc gọi nỏ chì azotua.

Keywords. Hóa phân tích; Chì; Hấp thụ nguyên tử; Phương pháp quang phổ; Thuốc gọi nỏ

Content

MỞ ĐẦU

Hầu hết tất cả các loại hỏa cụ phục vụ cho nền kinh tế và Quân sự đều có nguyên lý chung là sử dụng các loại thuốc gọi nỏ (thuốc nỏ sơ cấp) để nhận xung lượng ban đầu chuyển hoá thành phản ứng nổ để môi nổ các loại thuốc nổ phá (thuốc nổ thứ cấp). Trong các loại thuốc gọi nỏ đó chì azotua hay còn gọi là chì azit được sử dụng rộng rãi và phổ biến trong các loại kíp nổ trên toàn thế giới. Việc phân tích đánh giá chính xác chất lượng của chúng có ý nghĩa quan trọng đặc biệt là trong lĩnh vực Quân sự. Hiện nay tại Công ty Hóa chất 21-Bộ Quốc phòng đang sản xuất loại thuốc này dùng cho các loại hỏa cụ, việc đánh giá chất lượng sản phẩm sử dụng chủ yếu phương pháp chuẩn độ thể tích để xác định hàm lượng chì trong thuốc. Vì vậy việc nghiên cứu khảo sát lại quy trình phân tích cũ và nghiên cứu phương pháp

công cụ áp dụng cho việc xác định hàm lượng chì là việc làm cần thiết.

Xuất phát từ thực tế, luận văn này đề cập đến việc nghiên cứu khảo sát lại quy trình phân tích chì bằng phương pháp chuẩn độ thể tích và nghiên cứu xác định hàm lượng chì bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS) trong quá trình sản xuất thuốc gọi nỏ chì azotua sản xuất tại Công ty Hoá chất 21 làm cơ sở cho việc đánh giá chất lượng loại thuốc này trước khi nhồi nén vào các loại hỏa cụ dùng cho Quân sự nói riêng và nền kinh tế Quốc dân nói chung.

NỘI DUNG LUẬN VĂN

I. Lý do chọn đề tài

Với mục đích hoàn thiện phương pháp phân tích chuẩn độ thể tích đang dùng, nghiên cứu phương pháp mới F-AAS để xác định hàm lượng chì trong quá trình sản xuất thuốc gọi nỏ chì azotua tại Công ty hóa chất 21.

II. Mục đích nghiên cứu

Nhằm đánh giá chính xác chất lượng của chì azotua dùng cho hỏa cụ đồng thời xác định hàm lượng chì trong nước thải của quá trình sản xuất chì azotua và các thuốc gọi nỏ khác có chì bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS) tại Công ty hóa chất 21.

III. Tóm tắt luận văn

Tổng quan

1. Giới thiệu chung về thuốc gọi nỏ.

Thuốc gọi nỏ là loại chất nổ có độ nhạy rất cao, dễ dàng bị gây nổ bằng các xung lượng kích thích đơn giản có cường độ nhỏ như: va đập, đâm chọc, ma sát, tia lửa, dòng điện...bởi vậy được sử dụng ở dạng đơn hoặc hỗn hợp để nhồi vào các phương tiện mìn cháy, kích nổ như: hạt lửa, nụ xùy, kíp nổ... loại đang được sử dụng phổ biến là: thủy ngân phuminat, chì azit, chì stipnat, tetrazen và một số hỗn hợp (hỗn hợp va đập, hỗn hợp đâm chọc).

2. Giới thiệu về chì azotua

Chì azotua hay chì azit có công thức phân tử: $Pb(N_3)_2$. Khối lượng phân tử: 291,26. Chì azotua có khả năng mìn nổ cao, gia tốc biến đổi nổ lớn, độ nhạy va đập, tia lửa vừa phải nên thường được nhồi vào các kíp nổ của ngòi đạn, kíp nổ bộc phá, mìn, lựu đạn, ít được nhồi vào hạt lửa và không dùng cho nụ xùy.

3. Các phương pháp phân tích chì

Có nhiều phương pháp để xác định hàm lượng chì nhưng hiện nay cơ bản có 2 phương pháp chính là phương pháp phân tích hóa học và phương pháp phân tích công cụ.

- Phương pháp phân tích hoá học bao gồm phương pháp trọng lượng và phương pháp thể tích. Trong phương pháp thể tích thường sử dụng hai loại là Phương pháp chuẩn độ ôxy hoá khử và phương pháp chuẩn độ và Phương pháp chuẩn độ Complexon.

- Phương pháp phân tích công cụ bao gồm các phương pháp phân tích điện hóa (phương pháp cực phổ, phương pháp chuẩn độ đo thế, phương pháp Vol-Ampe hòa tan), các phương pháp phân tích quang phổ (phương pháp trắc quang, phương pháp phổ phát xạ nguyên tử, phổ hấp thụ nguyên tử, phương pháp cảm ứng cao tần Plasma phổ khối ICP - MS) và các phương pháp khác.

Để xác định hàm lượng chì lớn thường sử dụng phương pháp chuẩn độ thể tích còn để

xác định hàm lượng nhỏ phải dùng các phương pháp phân tích công cụ.

Thực nghiệm

Để đánh giá chất lượng thuốc gọi nỏ chì azotua cần phải xác định hàm lượng chì trong thuốc, nếu hàm lượng này cao quá hoặc thấp quá quy định sẽ ảnh hưởng đến chất lượng hóa cụ sử dụng nó, làm giảm thời gian bảo quản sử dụng đồng thời xác định hàm lượng chì trong nước thải ra môi trường của quá trình sản xuất này vì chì là kim loại nặng có độc tính cao do vậy cần phải khống chế chặt chẽ hàm lượng kim loại này trước khi thải ra môi trường.

1. Khảo sát lại phương pháp phân tích thể tích

Trên cơ sở phương pháp xác định hàm lượng chì trong chì azotua bằng phương pháp thể tích (chuẩn độ complexon) hiện đang dùng tại Công ty Hoá chất 21. Luận văn nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân tích hàm lượng chì trong chì azotua dẫn đến sai lệch kết quả bằng cách tính độ thu hồi và sử dụng phân tích phương sai của các yếu tố đến kết quả phân tích.

** Cách tiến hành:*

Dùng thìa giấy cân từ 0,1 gam đến 0,15 gam thuốc (chính xác đến 0,0001 gam) vào bình tam giác 250ml, cho vào 10ml amoni axetat 30%, 10 ml natri nitrit 3%, 50 ml nước cất, lắc kỹ rồi để yên 20÷60 phút. Cho tiếp 10 ml dung dịch đệm axit axetic - natri axetat pH=5÷6; 3 giọt chỉ thị Xilen da cam. Chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn EDTA đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ rượu sang màu vàng thì dừng lại.

** Tính toán:*

Hàm lượng chì tính theo công thức:

$$X = \frac{V \times M \times 0,2072}{G} \times 100\%$$

Trong đó:

X: là hàm lượng chì, %;

M: là nồng độ dung dịch tiêu chuẩn EDTA, M;

V: là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA, ml;

G: Khối lượng mẫu đem phân tích, gam;

2. Nghiên cứu xây dựng phương pháp xác định hàm lượng chì trong thuốc gọi nỏ bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS)

Do đặc điểm chì azotua là một loại thuốc gọi nỏ, nên trước khi phân tích cần phải phá huỷ mẫu đưa về dạng hợp chất trơ (không có tính cháy nổ) để đảm bảo an toàn cho quá trình phân tích, hơn nữa hàm lượng chì trong thuốc tương đối lớn từ 68,0÷73,0% tùy theo từng loại chất độn hoá đồng thời để xác định được hàm lượng chì trong nước thải có hàm lượng nhỏ thường không quá 5mg/lít. Vì vậy luận văn đề nghị sử dụng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS).

f) Quy trình xác định hàm lượng chì bằng phương pháp F-AAS

Từ kết quả nghiên cứu ở trên, các điều kiện phù hợp nhất cho phép xác định hàm lượng chì trong thuốc gọi nỏ chì azotua như sau:

**) Lấy mẫu, xử lý mẫu:*

Mẫu phân tích được lấy gián tiếp bằng dụng cụ chuyên dùng ngẫu nhiên trong 3 hộp thuốc bất kỳ của 1 mẻ thuốc sản xuất trong 1 ngày (1 lô sản phẩm), đặt hộp mẫu vào trong bình hút ẩm tại khoang an toàn chứa mẫu thuốc theo quy định.

Chuyển hộp mẫu sang buồng cân, cân từ 0,02 gam đến 0,025 gam thuốc $Pb(N_3)_2$ -PVA (độ chính xác đến 0,0001 gam) vào cốc 100 ml. Cho vào cốc đã có thuốc 10ml dung dịch $NaNO_2$ nồng độ $10 \pm 1\%$, lắc nhẹ cho thuốc tan hoàn toàn. Đong 50 ml HNO_3 nồng độ 10% cho vào cốc khuấy 5÷10 phút để yên 20 phút cho phản ứng hoàn toàn loại hết gốc N_3^- . Chuyển toàn bộ dung dịch trên vào bình định mức 250ml, dùng nước cất 2 lần để tráng rửa hết mẫu trong cốc vào bình mức, bổ sung nước cất đến vạch mức, lắc kỹ cho đảm bảo đồng đều được dung dịch 1.

Lấy 5ml dung dịch trên cho vào bình định mức 50ml bổ sung thêm 10 ml HNO_3 nồng độ 10% sau đó cho nước cất đến vạch mức, lắc kỹ để yên khoảng 5 phút.

*) *Đo phổ AAS xác định hàm lượng chì:*

Dùng dung dịch chuẩn Pb^{2+} nồng độ 1000 ppm, pha thành các dung dịch chuẩn làm việc nồng độ: 1, 2, 4, 6, 10, 12, 14, 16, 18, 20 ppm trong môi trường HNO_3 2%, đem đo các mẫu này trên máy AA-6800, từ độ hấp thụ quang tương ứng tiến hành dựng đường chuẩn, các thông số máy chọn theo bảng 3.20.

Đưa mẫu cần phân tích đo độ hấp thụ quang để xác định hàm lượng chì của mẫu đo (C_{Pb}).

*) *Tính toán kết quả:*

Hàm lượng chì trong thuốc chì azotua tính theo công thức sau:

$$X_{Pb}(\%) = \frac{C_{Pb} \times 2500 \times 207}{291 \times m \times 10^6} \times 100 = 0,1778 \times \frac{C_{Pb}}{m}$$

Trong đó:

- X_{Pb} : là hàm lượng chì cần xác định, %;
- C_{Pb} : là nồng độ chì đo được trên thiết bị F-AAS bằng phương pháp đường chuẩn, ppm;
- m: là khối lượng mẫu thuốc đem phân tích, gam.

Kết quả và thảo luận

1. Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đến kết quả xác định hàm lượng chì theo phương pháp chuẩn độ thể tích

1.1. Xác định hiệu suất thu hồi bằng phương pháp thêm chuẩn

Dùng thìa giấy cân 0,3 gam đến 0,4 gam thuốc chì azotua PVA (chính xác đến 0,0001 gam) vào bình tam giác 250ml, cho vào 20ml amoni axetat 30%, 20 ml natri nitrit 3%, 120 ml nước cất, lắc kỹ rồi để yên 20÷60 phút, cho tiếp 10 ml dung dịch đệm axit axetic - natri axetat pH=5÷6; 5 giọt chỉ thị Xilen da cam. Chuyển toàn bộ số dung dịch trên vào bình định mức 250 ml, bổ sung nước cất đến vạch mức. Lấy vào 4 bình, mỗi bình 50ml dung dịch kí hiệu lần lượt là Mẫu 1, Mẫu 2, Mẫu 3, Mẫu 4.

Kết quả như bảng sau:

TT	Mục thử	M1	M2	M3	M4
1	Thể tích EDTA (ml)	11,10	11,65	12,23	13,42
2	Hàm lượng chì (%)	71,68	75,24	78,98	86,67
3	Lượng chì thêm chuẩn (%)	0	3,93	7,85	15,71
4	Hiệu suất thu hồi H(%)	-	90,59	92,99	95,42

Phương pháp cho hiệu suất thu hồi từ 90,5 đến 95,4%.

1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố độ pH, thời gian, nhiệt độ đến kết quả xác định hàm lượng chì

Nghiên cứu ảnh hưởng của độ pH từ 5 đến 6, thời gian phân tích 20 đến 60 phút, nhiệt độ phản ứng 25 đến 45°C đến kết quả phép đo, Kết quả thực nghiệm theo bảng sau:

Thứ tự thí nghiệm	Thứ tự tiến hành	x	y	z	A (%)
1	1	-1	-1	-1	68,05
2	2	1	-1	-1	72,45
3	3	-1	1	-1	69,10
4	4	1	1	-1	71,55
5	5	-1	-1	1	70,12
6	6	1	-1	1	71,86
7	7	-1	1	1	68,25
8	8	1	1	1	71,41

Sử dụng phần mềm MINITAB 14 thu được kết quả tính toán phương trình có dạng:

$$A=70,35+0,1469x-0,271y+0,061z-0,066xy-0,243xz-0,309yz+0,421xyz$$

Qua phân tích phương sai cho thấy yếu tố độ pH của dung dịch có $t_{\text{tính}} > t_{\text{bảng}}$ nên ảnh hưởng có nghĩa tới giá trị hàm mục tiêu. Các yếu tố còn lại y, z, $x*y$, $y*z$, $z*x$, $x*y*z$ ảnh hưởng không đáng kể nên bị loại bỏ cho các tính toán sau đó. Như vậy sau phương trình mô tả hàm mục tiêu có dạng: $A= 70,35+0,1469x$

2. Khảo sát lại điều kiện đo phổ chì bằng phương pháp F-AAS

2.1. Khảo sát các thông số đo phổ Chì

a) Chọn vạch đo

Tiến hành đo ở 4 vạch phổ đặc trưng của chì là: 217,0 nm; 283,3nm ; 261,4nm; 368,4nm, mỗi bước sóng chúng tôi đã tiến hành đo 3 lần hàm lượng Pb^{2+} ở nồng độ 5 ppm trong môi trường HNO_3 2%. Kết quả thu được như sau:

TT	Bước sóng (nm)	Abs _{tb}	RSD(%)
1	283,3	0,0492	0,24
2	217,0	0,1129	2,06
3	261,4	0,0042	2,74
4	368,4	0,0029	3,20

Chọn bước sóng 217,0 nm có độ nhạy và ổn định tốt nhất cho phép đo để khảo sát các thông số tiếp theo.

b) Cường độ dòng đèn Catot rỗng (HCL- Hollow Cathod Lamp)

Dùng đèn HCL của Pb ($I_{\text{max}} = 14\text{mA}$), khảo sát độ hấp thụ quang của dung dịch Pb 5ppm trong HNO_3 2% tại các cường độ dòng đèn khác nhau thu được kết quả như sau:

I (mA)	8	9	10	11	12	13	14
Abs tb	0,1149	0,1117	0,1061	0,1068	0,1044	0,1035	0,0908
RSD(%)	1,74	0,70	0,82	1,82	1,36	1,39	2,26

Kết quả cho thấy tại cường độ dòng $I = 8\text{mA}$ ($60\%I_{\text{max}}$), phép đo có độ nhạy và độ ổn định cao. Do đó chọn giá trị cường độ này cho toàn bộ quá trình nghiên cứu.

c) Chọn khe đo của máy

Dung dịch dung khảo sát là Pb^{2+} 5ppm trong HNO_3 2%, các điều kiện khác đặt tối ưu, khe đo điều chỉnh ở các độ rộng khác nhau, kết quả như bảng sau:

Khe đo (nm)	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0
Abs tb	0,1078	0,1054	0,1115	0,1138	0,1047	0,0354
RSD(%)	1,74	0,70	0,82	1,82	1,36	1,39

Kết quả cho thấy với độ rộng khe đo là 1,0nm thì độ hấp thụ quang đạt cực đại. Vì vậy luận văn chọn khe đo này cho toàn bộ quá trình nghiên cứu tiếp theo.

2.2. Khảo sát các điều kiện nguyên tử hoá mẫu

a) Khảo sát chọn chiều cao Burner

Dung dịch dùng để khảo sát là Pb^{2+} nồng độ 5 ppm trong HNO_3 2%. Các thông số máy được đặt ở điều kiện đã chọn. Thay đổi chiều cao burner, Kết quả thu được theo bảng sau:

Chiều cao Burner (mm)	4	5	6	7	8	9
Abs tb	0,0987	0,1063	0,1046	0,0984	0,0960	0,0943
RSD (%)	1,56	1,34	3,08	0,74	2,36	1,95

Như vậy khi chiều cao Burner là 5mm, phép đo cho tín hiệu ổn định nhất mà độ nhạy vẫn tốt. Vậy chúng tôi chọn chiều cao Burner cho phép đo Chì là 5 mm.

b) Khảo sát lưu lượng khí cháy

Dung dịch khảo sát Pb^{2+} nồng độ 5ppm trong HNO_3 2%, khảo sát ở các lưu lượng khác nhau, kết quả theo bảng sau:

Tốc độ khí (lít/phút)	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
Abs tb	0,1009	0,1083	0,1028	0,1030	0,1011
RSD (%)	2,069	1,15	1,165	2,24	1,004

Kết quả khảo sát cho thấy lưu lượng khí C_2H_2 là 1,2 lít/phút đảm bảo độ nhạy và độ ổn định cho phép đo Pb.

2.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến phép đo chì

a) Ảnh hưởng của HCl: Pha dung dịch để khảo sát là Pb^{2+} nồng độ 5ppm trong HCl có nồng độ khác nhau, các thông số máy đều được đặt ở những điều kiện đã chọn. Kết quả khảo sát cho ở bảng sau:

C%(HCl)	0	1,0	2,0	4,0	6,0
Abs tb	0,1300	0,1266	0,1252	0,1086	0,1044
RSD (%)	1,1966	1,3405	0,5081	1,7572	0,6099

Như vậy nồng độ axit HCl có ảnh hưởng đến tín hiệu hấp thụ quang của Pb, nồng độ HCl càng tăng độ hấp thụ quang càng giảm, nguyên nhân do HCl có phản ứng kết tủa với Pb một phần, sai lệch trong phạm vi nồng độ HCl từ 0 đến 6% là 19,69%. Do vậy, trong quá trình đo phổ AAS của Pb chúng tôi không cho HCl vào mẫu đo, đồng thời phải sử dụng nước cất 2 lần không có ion Cl^- để làm giảm sai số của phép đo.

b) Ảnh hưởng của H_2SO_4 : Pha dung dịch để khảo sát là Pb^{2+} nồng độ 5ppm trong H_2SO_4 có nồng độ khác nhau, các thông số máy đều được đặt ở những điều kiện đã chọn. Kết quả khảo sát được chỉ ra trong bảng sau:

$C\%(H_2SO_4)$	0	1,0	2,0	4,0	6,0
Abs _{tb}	0,1271	0,1264	0,114	0,0989	0,0855
RSD (%)	2,7817	2,1258	0,8684	0,858	0,3308

Kết quả thực nghiệm cho thấy nồng độ axit H_2SO_4 có ảnh hưởng đến tín hiệu hấp thụ quang của Pb, nồng độ H_2SO_4 càng tăng độ hấp thụ quang càng giảm, nguyên nhân do H_2SO_4 có phản ứng kết tủa với Pb^{2+} tạo ra $PbSO_4$, sai lệch trong phạm vi nồng độ H_2SO_4 từ (0-6)% là 32,7%. Do vậy, trong quá trình đo phổ AAS của Pb không được có H_2SO_4 .

c) Ảnh hưởng của cation Na^+

Khảo sát ảnh hưởng của cation Na^+ đến độ hấp thụ quang của mẫu. Tiến hành pha dung dịch Pb^{2+} 5ppm, với $NaNO_3$ ở các nồng độ khác nhau. Kết quả thu được được chỉ ra trong bảng sau:

$C\%(NaNO_3)$	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0
Abs _{tb}	0,2322	0,2412	0,2358	0,2329	0,2296	0,2283	0,2279
RSD (%)	0,0333	1,7738	1,529	0,2434	0,3177	0,3941	0,585

Như vậy ion Na^+ cơ bản không ảnh hưởng đến kết quả đo phổ chì, nồng độ $NaNO_3$ thay đổi từ 0% đến 6% sai lệch kết quả đo 4,5% nhỏ hơn 5%,

c) Ảnh hưởng của cation NH_4^+

Pha dung dịch Pb^{2+} 5ppm, với NH_4NO_3 ở các nồng độ khác nhau. Kết quả thu được được chỉ ra trong bảng sau:

$C\%(NH_4NO_3)$	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0
Abs _{tb}	0,2102	0,2022	0,2046	0,2008	0,2034	0,2060	0,2033
RSD (%)	0,829	1,3244	0,5583	0,2899	0,0433	0,8579	0,3478

Qua kết quả trên cho thấy hàm lượng NH_4^+ cơ bản không ảnh hưởng đến kết quả đo phổ chì, nồng độ NH_4NO_3 thay đổi từ 0% đến 6% sai lệch kết quả đo 4,47% nhỏ hơn 5%.

d) Ảnh hưởng của anion NO_2^-

Tiến hành pha dung dịch Pb^{2+} 5ppm, với $NaNO_2$ ở các nồng độ khác nhau. Kết quả thu được được chỉ ra trong bảng sau:

$C\%(NaNO_2)$	0	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0
Abs _{tb}	0,1178	0,1182	0,1105	0,1096	0,1024	0,097	0,0876
RSD (%)	1,4406	1,5554	0,3116	1,0323	4,0761	1,8953	0,6458

Kết quả thực nghiệm cho thấy, nồng độ $NaNO_2$ ở nồng độ 1% cho tín hiệu hấp thụ quang cao nhất, độ lặp lại tương đối tốt, đồng thời với lượng $NaNO_2$ dư như vậy cũng đảm bảo mẫu thử đã được hoàn tan hoàn toàn. Do vậy, khi xác định hàm lượng chì, nồng độ $NaNO_2$ không quá 1%.

d) Ảnh hưởng của anion CH_3COO^-

Pha dung dịch Pb^{2+} 5ppm, với CH_3COONa ở các nồng độ khác nhau. Kết quả thu được được chỉ ra trong bảng sau:

$C\%(CH_3COONa)$	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0
Abs _{tb}	0,2054	0,2027	0,2004	0,2012	0,1920	0,203	0,1932
RSD (%)	1,3456	1,3954	0,7057	0,2459	0,4789	01,079	0,1829

Kết quả thực nghiệm cho thấy, nồng độ CH_3COONa ở nồng độ từ 0% đến 6% cho tín hiệu hấp thụ quang tương tự nhau sai lệch 4,2% không quá 5% nên không ảnh hưởng đến kết quả quá trình đo phổ của chì, độ lặp lại tương đối tốt.

2.4. Đánh giá chung về phương pháp đo Pb đã chọn

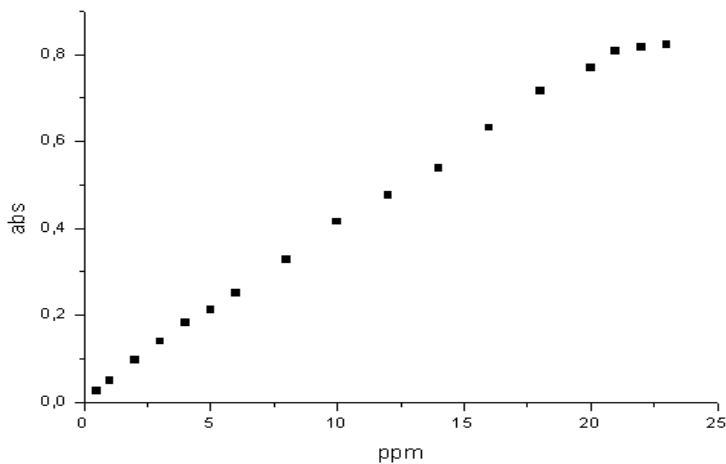
a) Khoảng tuyến tính của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử của Pb

Luận văn chọn phương pháp đường chuẩn để xác định Pb. Để xác định khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn của chì, chúng tôi pha các dung dịch Pb²⁺ có nồng độ từ 0,5 ppm đến 23 ppm trong nền dung dịch HNO₃ 2%. Tiến hành đo phổ với các điều kiện đo đã chọn. Kết quả được trình bày ở bảng sau:

Mẫu	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pb ²⁺ (ppm)	0	0,5	1	2	3	4	5	6	8
Abs _{tb}	0,009	0,0251	0,0496	0,0974	0,1386	0,1828	0,213	0,252	0,3284
RSD (%)	11,31	8,45	6,71	0,51	1,12	1,32	0,79	0,65	0,54

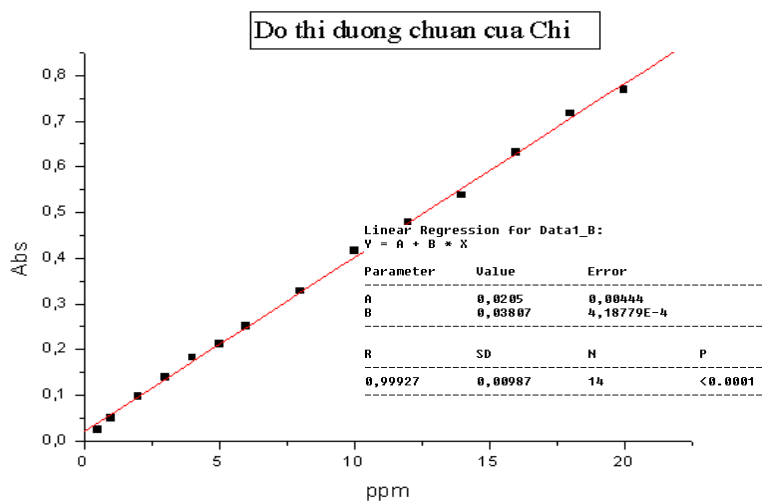
Mẫu	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Pb ²⁺ (ppm)	10	12	14	16	18	20	21	22	23
Abs _{tb}	0,4154	0,4769	0,5381	0,6318	0,7169	0,7692	0,8073	0,8178	0,8235
RSD (%)	0,66	0,12	0,87	0,32	0,36	0,59	0,21	0,27	0,49

Khoảng tuyến tính của phép đo chì bằng phương pháp F-AAS trong khoảng 0,5÷20 ppm, với nồng độ trên 20ppm bắt đầu xuất hiện sự không tuyến tính, như mô tả trên hình vẽ



sau:

Sử dụng phần mềm Origin 6.0 để xây dựng đường chuẩn kết quả cho thấy trong khoảng nồng độ chì từ 0,5 đến 20 ppm độ hấp thụ quang phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ chì với độ tương quan $r = 0,9993$, sai lệch $SD=0,00987$; kết quả mô tả trên hình vẽ.



Theo kết quả tính toán từ phần mềm Origin 6.0 phương trình hồi quy đầy đủ của đường chuẩn xác định chì bằng phương pháp F - AAS như sau:

$$A = (0,0205 \pm 0,00958) + (0,03807 \pm 0,000913).C_{Pb}$$

Trong đó: A: độ hấp thụ quang (Abs)

C_{Pb} : nồng độ của chì (mg/l)

Qua kiểm tra phương pháp không mắc sai số hệ thống.

b) Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

Áp dụng công thức:

$$x_{LOD} = \frac{3S_B}{b} \quad C_Q = \frac{10.S_B}{b}$$

Kết quả thực nghiệm như sau:

STT	Abs _{tb}	STT	Abs _{tb}	STT	Abs _{tb}
1	-0,0025	8	-0,0006	15	-0,0019
2	-0,0017	9	0,0036	16	-0,0032
3	0,0018	10	0,001	17	-0,003
4	-0,0006	11	-0,0002	18	-0,0019
5	0,0009	12	-0,0018	19	-0,0034
6	0,0049	13	-0,0026	20	0,0021
7	0,0022	14	-0,0013	21	0,0028

Áp dụng công thức đã trình bày ở trên, xác định được:

$$LOD = 0,09 \text{ mg/l}; LOQ = 0,30 \text{ mg/l}$$

c) Sai số và độ lặp lại của phép đo

$$\text{Sai số được tính theo công thức: } \%X = \frac{|A_i - A_t|}{A_t} \times 100\%$$

Kết quả như sau:

Pb^{2+} (ppm)	0,5		10		20	
A_t	0,0395		0,4012		0,7819	
Lần đo	A_i	%X	A_i	%X	A_i	%X
1	0,0398	0,76	0,4154	3,50	0,7662	2,01
2	0,0402	1,77	0,4005	0,17	0,7688	1,68
3	0,0405	2,53	0,4116	2,59	0,7502	4,05
4	0,0392	0,76	0,4007	0,12	0,7698	1,55
5	0,0368	6,84	0,4112	2,49	0,7468	4,49
6	0,0369	6,58	0,4018	0,14	0,7528	3,72
7	0,0388	1,77	0,4122	2,74	0,7763	0,72
8	0,0418	5,82	0,4163	3,76	0,8112	3,75
9	0,0412	4,30	0,4016	0,10	0,8088	3,44
10	0,0366	7,34	0,4022	0,25	0,8117	3,81
A_{tb}	0,03918	3,85	0,4074	1,59	0,77626	2,92

Kết quả khảo sát cho thấy sai số tuân theo định luật phân bố Gauss. Điểm đầu và điểm cuối vùng tuyến tính sai số mắc phải lớn hơn, ở vùng nồng độ nằm giữa đường chuẩn sai số là nhỏ nhất. d) Độ lặp lại của phép đo

Độ lặp lại được đánh giá theo các đại lượng như trong công thức: $S = \sqrt{\frac{\sum (A_i - A_{tb})^2}{(n-1)}}$

$$\%V = \frac{S}{A_{tb}} \times 100\%$$

Kết quả tính toán được cho ở bảng sau:

Pb^{2+} (ppm)	Độ lệch chuẩn (S)	Hệ số biến động (V%)
0,5	0,001909	4,83
10	0,009196	2,29
20	0,026140	3,34

Qua việc khảo sát khoảng tuyến tính, xác định sai số và độ lặp lại của phép đo xác định Pb theo F-AAS cho thấy phương pháp phân tích có độ nhạy và độ chính xác cao, đồng thời lại ổn định, thích hợp cho phép đo định lượng Pb.

e) Tổng hợp các điều kiện đo phổ Pb

Từ kết quả nghiên cứu ở trên, các điều kiện phù hợp nhất cho phép xác định Pb bằng F-AAS được chọn. Tổng hợp được chỉ ra ở bảng sau:

Yếu tố	Nguyên tố Pb
Vạch đo (nm)	217,0
Khe đo (nm)	1,0
Cường độ đèn HCL (mA)	8 (60% I_{max})
Chiều cao Burner (mm)	5,0
Tốc độ dẫn mẫu (ml/phút)	1,2
Môi trường của mẫu đo (HNO ₃ %)	2
Khoảng tuyến tính (ppm)	0,5 ÷ 20

3. Kết quả phân tích mẫu thực tế bằng phương pháp F-AAS

Kết quả phân tích hàm lượng chì của chì azotua tại Công ty Hóa chất 21 bằng phương pháp F-AAS cho ở bảng sau:

STT	Lô/mẻ	Khối lượng mẫu (g)	Abs _{tb}	Nồng độ (ppm)	Hàm lượng chì (%)
1	170/1	0,0241	0,3875	9,640	71,12
2	178/3	0,0203	0,3240	7,973	69,83
3	192/4	0,0198	0,3265	8,037	72,17
4	233/6	0,0257	0,4104	10,242	70,86

Dựa vào phương pháp F-AAS chúng tôi đã thử xác định hàm lượng chì có trong thuốc gọt nõ chì stipnat (C₆H(NO₂)₃O₂Pb) đồng thời xác định hàm lượng chì trong nước thải chưa qua xử lý, đã qua xử lý bước 1, qua xử lý hoàn chỉnh tại Công ty hóa chất 21. Kết quả thử nghiệm cho ở bảng sau:

STT	Tên mẫu	Abs _{tb}	Kết quả	Ghi chú
1	Chì stipnat lô 45/1	0,4122	45,32%	Quy định 43,5÷46,0%
2	Nước thải chưa qua xử lý mẫu	0,3060	1,5%	Lấy tại bể gom nước thải chưa qua xử lý

	1			(pha loãng 2000 lần)
3	Nước thải chưa qua xử lý mẫu 2	0,1728	0,036%	Lấy tại bể điện phân (pha loãng 1000 lần)
4	Nước thải chưa qua xử lý mẫu 3	0,1766	2,05%	Lấy tại bình tiêu hủy dung dịch cái (pha loãng 5000 lần)
5	Nước thải đã qua xử lý	0,00143	Không phát hiện được ($\leq 0,09\text{mg/l}$)	TCVN 5945:1995 quy định nước thải cấp B yêu cầu hàm lượng chì $\leq 0,5\text{mg/lit}$

***) Đánh giá chung về hai phương pháp xác định hàm lượng chì trong thuốc gọi nỏ chì azotua**

Như vậy qua việc sử dụng hai phương pháp xác định hàm lượng chì trong thuốc gọi nỏ chì azotua cho kết quả tương đương nhau. Tuy nhiên đối với loại mẫu có hàm lượng chì lớn thì phương pháp chuẩn độ thể tích đơn giản và có độ chính xác đáp ứng được nhu cầu sản xuất, kết quả này phụ thuộc nhiều vào người phân tích, các dung dịch chuẩn, độ pH của dung dịch, đồng thời không xác định được những hàm lượng chì có lượng nhỏ trong mẫu như nước thải hoặc vết chì trong các loại thuốc gọi nỏ.

Việc sử dụng phương pháp mới F-AAS cho kết quả chính xác, ngoài việc xác định được chính xác hàm lượng chì trong thuốc gọi nỏ chì azotua như đã trình bày trong luận văn có thể xác định chì trong các loại thuốc gọi nỏ khác như: chì stipnat ($\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb}$), chì sunphua xianua $\text{Pb}(\text{CNS})_2$, hàm lượng chì trong các loại thuốc hoá thuật có sử dụng các dạng oxit chì như: PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 , PbCrO_4 ... đây là những hợp chất cơ bản và không thể thiếu để chế tạo các loại hoá cụ phục vụ cho Quốc phòng và nền kinh tế Quốc dân nói chung tại Công ty Hoá chất 21, ngoài ra còn xác định được lượng Pb (II) trong nước thải. Đặc biệt trong điều kiện sản xuất công nghiệp cần kết quả phân tích nhanh để đáp ứng cho sản xuất thì việc sử dụng phương pháp phân tích hàm lượng chì bằng F-AAS là rất phù hợp và hiệu quả cao, tuy nhiên đây là phương pháp mới, giá thành thiết bị cao.

KẾT LUẬN

Qua thời gian thực hiện luận văn, tôi đã triển khai nghiên cứu, thực nghiệm và đã đạt được mục tiêu đề ra. Một số kết quả chính của luận văn đã đạt được như sau:

- Đã nghiên cứu được hiệu suất thu hồi và ảnh hưởng của các yếu tố chính tới việc phân tích hàm lượng chì trong thuốc gọi nỏ chì azotua khi chuẩn độ theo phương pháp thể tích bằng việc sử dụng mô hình hóa thực nghiệm. Kết quả cho thấy ảnh hưởng của độ pH là lớn nhất đối với việc xác định hàm lượng chì, còn các yếu tố nhiệt độ, thời gian phân tích ảnh hưởng không lớn đối với kết quả chuẩn độ.

- Đã nghiên cứu khảo sát lại quy trình phân tích xác định hàm lượng chì trong thuốc gọi nỏ chì azotua bằng phương pháp F-AAS. Các kết quả thực nghiệm cho thấy điều kiện thích hợp là: Vạch đo: 217,0 nm; khe đo 1,0 nm; cường độ dòng đèn HCL: 8mA; chiều cao Burner: 5,0 mm; tốc độ dẫn mẫu: 1,2 ml/phút; môi trường đo trong dung dịch HNO_3 nồng độ: 2%; mẫu chì azotua khi phân tích phải được phá hủy tính nỏ bằng NaNO_2 10% và HNO_3

10%. Với các điều kiện trên phương pháp phân tích ổn định xác định được vùng tuyến tính từ (0,5 ÷ 20) ppm; giới hạn phát hiện (LOD) 0,09 ppm và giới hạn định lượng (LOQ) là 0,30 ppm.

Kết quả phân tích các mẫu cho thấy dùng phương pháp F-AAS hiệu quả hơn so với phương pháp chuẩn độ thể tích./.

References

Tài liệu Tiếng Việt

- 1- Bộ Quốc phòng (2006), *Chì azotua hồ tinh*, Tiêu chuẩn ngành 06TCN 905:2001.
- 2- Bộ môn Đạn (1976), *Thuốc phóng- Thuốc nổ*, Học viện Kỹ thuật Quân sự.
- 3- Nhà máy Z121 (1980), *Quy trình phân tích thuốc gỏi nổ*.
- 4- Nhà máy Z121 (2009), *Quy trình chế tạo chì azotua PVA*.
- 5- Nhà máy Z121 (2002), *Sổ tay Kỹ thuật- chì azotua*.
- 6- Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng (1995), *Tiêu chuẩn nước thải công nghiệp*, Tiêu chuẩn Việt Nam 5945:1995.
- 7- A. G. Gost (1987), *Thuốc phóng Thuốc nổ*, Học viện Kỹ thuật Quân sự.
- 8- Đặng Thị An, Trần Quang Tiến (2006), “Ô nhiễm chì và Cadimi trong đất nông nghiệp và một số nông sản ở Văn Lâm-Hung Yên”, *Tạp chí khoa học Đất*, tr 56-58.
- 9- Đặng Thị An, Nguyễn Phương Hạnh, Nguyễn Đức Thịnh (2008), “Đất bị ô nhiễm kim loại nặng ở một số khu vực ở Việt Nam”, *Tạp chí khoa học Đất*, tr 59-61.
- 10- Đặng Thị An, Chu Thị Hà, Đào Thị Chung Thúy (2008), “Một số đặc điểm của hệ thực vật trên các vùng đất bị ô nhiễm chì và Cadimi ở Tân Long - Đồng Hỷ - Thái Nguyên”, *Tạp chí Khoa học Toàn quốc về sinh thái và tài nguyên sinh vật lần thứ 2*, tr 297-301.
- 11- Nguyễn Tinh Dung (2009), *Hóa học phân tích phần 2*, Nhà xuất bản Giáo dục.
- 12- Nguyễn Tinh Dung (2009), *Hóa học phân tích phần 3*, Nhà xuất bản Giáo dục.
- 13- Trần Tứ Hiếu (2002), *Hóa học phân tích*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà nội.
- 14- Lương Thị Loan (2009), “Xây dựng quy trình xác định đồng, chì, cadimi trong mẫu huyết thanh bằng phương pháp quang phổ plasma ghép nối khối phổ (ICP-MS)” *Luận văn Thạc sỹ khoa học*, Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà nội.
- 15- Phạm Luận (2005), *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
- 16- Từ Vọng Nghi, Trần Chương Huyền, Phạm Luận (1990), *Giáo trình chuyên đề một số phương pháp phân tích điện hóa hiện đại*.
- 17- Nguyễn Nhật Quang (2004), “Khảo sát đánh giá sự ô nhiễm kim loại nặng trong nước thải ở Hà Nội”, *Luận văn thạc sỹ*, Đại học Bách khoa Hà nội.
- 18- Nguyễn Văn Ri (2009), *Giáo trình các phương pháp tách*.
- 19- Nguyễn Văn Ri, Tạ Thị Thảo (2006), *Giáo trình Thực tập hóa học phân tích – Phần 1*.
- 20- Tạ Thị Thảo (2005), *Giáo trình chuyên đề Thống kê trong Hoá phân tích*.
- 21- Tạ Thị Thảo (2005), *Toán tin ứng dụng trong hóa phân tích (Chemometric)*.
- 22- Cái Văn Tranh, Phạm Văn Khang, Nguyễn Xuân Huân (2006), “Hiện trạng chất lượng môi trường đất- nước tại khu vực Nhà máy pin Văn Điển”, *Tạp chí môi trường*, tr 149-151.
- 23- Nguyễn Lương Vũ (1998), “Khảo sát đánh giá sự ô nhiễm của Chì trong nước thải trong đất tại khu vực Công ty Acqui-Pin Vĩnh Phú”, *Luận văn Thạc sỹ khoa học*, Đại học

Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà nội.

Tài liệu Tiếng Anh

- 24- Headquarters Department of the Army Technical manual (1984), *Military explosives*, pages 68-87.
- 25- Celal Duran, Ali Gundogdu, Volkan Numan Bulut, Mustafa Soylak, Latif Elci, Hasan Basri Senturk, Mehmet Tufekci (2007), “Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)”, *Journal of Hazardous Materials*, 146, pages 347-355.
- 26- Ching-Long Lei (2004), “Studies denitrification of military explosive (lead azide) produce wastewater treatment”, *Thesis for Master of Science*, Ta Tung University.
- 27- John Talbot and Aaron Weiss (1994), “Laboratory Methods for ICP-MS Analysis of Trace Metals in Precipitation”, *Hazardous Waste Research and Information Center*.
- 28- Herbert Ellern (1968), *Military and civilian pyrotechnics*, Chemical Publishing Company INC, pages 155-157 .
- 29- Skerfving Schutz, IA Bergdahl, A Ekholm, and S Skerfving (1996), “Measurement by ICP-MS of lead in plasma and whole blood of lead workers and controls”, *Occupational and environmental medicine*.
- 30- Umit Divrikli, Abdullah Akdogan, Mustafa Soylak, Latif Elci (2007), “Solid-phase extraction of Fe(III), Pb(II) and Cr(III) in environmental samples on amberlite XAD-7 and their determinations by flame atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, 149, pages 331-337.