

PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG FLO TRONG MỘT SỐ MẪU BỘT UO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT THỦY PHÂN KẾT HỢP SẮC KÝ ION

Nguyễn Thị Kim Dung, Nguyễn Thị Liên, Nguyễn Thị Mến, Đỗ Văn Thuấn
Trung tâm phân tích – Viện Công nghệ Xạ hiếm, 48 Láng hạ, Hà Nội
Email: giang21084g@yahoo.com

Abstract

Ion Chromatography (ICS 2100 Dionex) is used to determine the anions such as F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} in solution samples. It is one of advanced techniques that allows rapid analysis in general and in particular fluoride anions with high sensitivity. Fluoride in UO_2 powder samples was directly separated from solid samples containing uranium by using pyrohydrolysis technique. The recovery of pyrohydrolysis reaction was studied on new apparatus made in Germany under the design and order by CB11/03-01 project. Optimization of the pyrohydrolysis apparatus and ion chromatography (IC) was achieved and the procedure for quantitative determination of fluoride in solid samples was thus established for the application.

Key words: pyrohydrolysis, ion chromatography (IC), UO_2 samples

I. MỞ ĐẦU

Flo là một chất oxi hóa và hoạt động hóa học mạnh nhất trong tất cả các nguyên tố [1]. Flo thông thường có thể thay thế hiđrô khi nó có mặt trong các hợp chất hữu cơ, vì vậy flo có thể có rất nhiều hợp chất. Cùng với các hợp chất của nó như HF, flo được sử dụng trong quá trình sản xuất urani trong công nghiệp, chế tạo nhiên liệu hạt nhân [2-7], và có ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác như y học, sinh học, nông nghiệp [8-14].

Trong những năm gần đây, Viện Công nghệ Xạ hiếm – Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam tiến hành nghiên cứu về công nghệ chế tạo viên gốm UO_2 theo hướng đi từ nhiên liệu UF_6 thông qua dung dịch mô phỏng các sản phẩm urani nhiên liệu hạt nhân như UO_2F_2 , chuyển hóa tiếp thành các sản phẩm trung gian như ADU, AUC sạch phục vụ quá trình nghiên cứu tiếp theo để tạo sản phẩm cuối cùng là viên gốm UO_2 . Vì vậy việc xác định hàm lượng flo còn lại trong sản phẩm UO_2 đã được đặt ra.

Có hai phương pháp để xác định flo trong các đối tượng mẫu khác nhau. Một là, xác định flo trực tiếp trong mẫu dung dịch sử dụng các kỹ thuật như UV-VIS, điện hóa sử dụng điện cực chọn lọc ion, HPLC với detector độ dẫn, sắc ký ion [15-18] và phương pháp khác nữa là xác định flo sau khi đã được tách ra khỏi mẫu rắn.

Kỹ thuật nhiệt thủy phân được dùng để tách flo ra khỏi hỗn hợp mẫu rắn ở nhiệt độ cao (800 – 1200°C) trong dòng hơi nước. Hệ dụng cụ nhiệt thủy phân được chế tạo tại CHLB Đức theo thiết kế [19] đặt hàng của đề tài cấp bộ CB11/03-01 với một số cải tiến như: phân vùng nhiệt độ phản ứng, ống phản ứng bằng hợp kim platin, có điều khiển gradien nhiệt độ và thời gian giúp quá trình nghiên cứu được thuận lợi và chính xác.

Sắc ký ion là một kỹ thuật phân tích thường được áp dụng để xác định đồng thời nhiều anion vô cơ như F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} trong các mẫu nước. Đây là

một kỹ thuật hiện đại cho phép xác định nhanh các anion nói chung và flo nói riêng với độ nhạy cao. Hiệu suất thu hồi đạt được trong khoảng từ 80%-110%.

Trong báo cáo này, nhóm tác giả nghiên cứu xác định hàm lượng flo trong một số mẫu bột sản phẩm trung gian AUC, và mẫu bột UO_2 sau khi đã được tách ra khỏi nền mẫu bằng thiết bị nhiệt thủy phân, sau đó được định lượng bằng sắc ký ion.

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Dung dịch chuẩn ion F^- do hãng Dionex cung cấp hàm lượng 1000 mg/l được bảo quản ở môi trường 4°C .

Dung dịch chuẩn hỗn hợp 6 anion F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} - Dionex.

Các dung dịch chuẩn thứ cấp được chuẩn bị bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn gốc với nước cất tinh khiết ($18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) và cũng bảo quản ở điều kiện như trên.

2.2. Thiết bị và dụng cụ

2.2.1. Bộ dụng cụ nhiệt thủy phân LK 1200-25-350-2

Bộ dụng cụ được nhập về từ Đức, được lắp ráp và vận hành tại Trung tâm phân tích – Viện Công nghệ Xạ hiếm. Gồm các bộ phận sau:

- Hệ thống điều khiển: Gồm hai đồng hồ số hiển thị các thông số và chương trình điều khiển gradient nhiệt độ hai vùng lò.

- Bộ phun hơi nước gồm bình cầu hai cổ, có nối nhám bằng thủy tinh chịu nhiệt, bếp điện có công tắc điều khiển nhiệt độ.

- Lò nung và ống phản ứng: Ống Platin-Rhodi nối với bộ phun hơi nước và sinh hàn, thuyển chứa mẫu platin.

- Bộ dụng cụ thu hơi HF sau phản ứng: Sinh hàn platin và áo đồng, lọ PE.

2.2.2. Hệ sắc ký ion ICS – 2100 (Dionex)

Hệ thống máy sắc ký ICS-2100 RFIC (Reagent-FreeTM Ion Chromatography) với phần mềm điều khiển Chromeleon. ICS-2100 là một hệ thống nhất bao gồm các bộ phận:

- Eluent generator
- Pump Degas
- Column Heater
- Elugen EGC-KOH Cartridge
- Detector
- Bộ ghi và máy tính

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

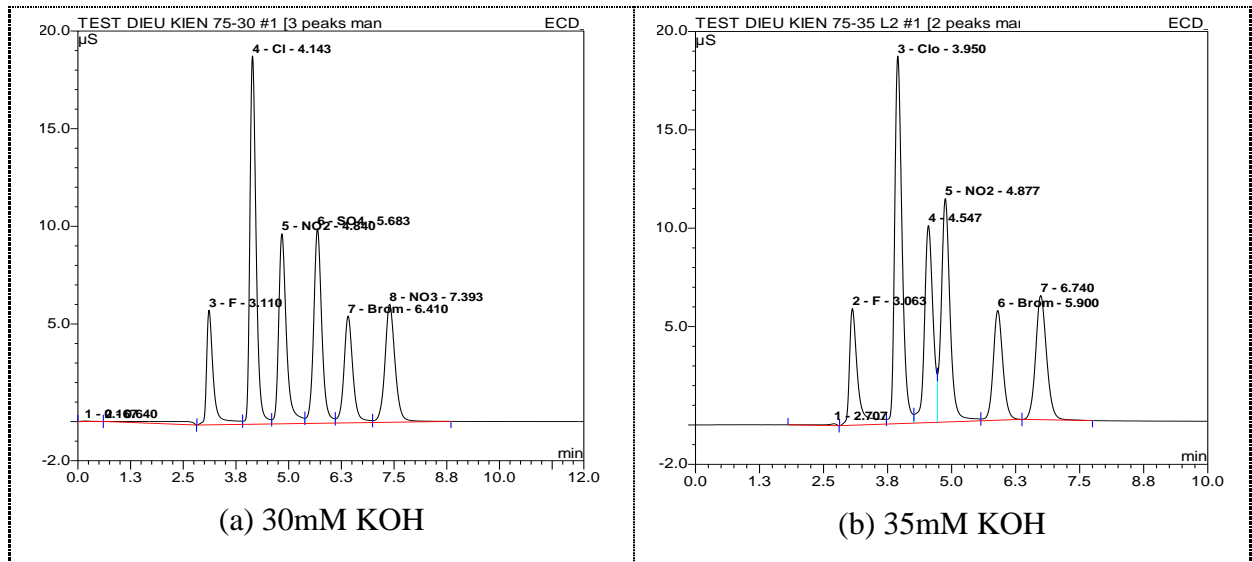
3.1. Tối ưu hóa điều kiện chạy sắc ký

Để tối ưu hóa các thông số chạy sắc ký chúng tôi sử dụng dung dịch chuẩn hỗn hợp 6 anion (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) có nồng độ 100 ppm (nồng độ F là 25 ppm).

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch rửa giải

Nồng độ dung dịch rửa giải ảnh hưởng đến khả năng tách pic của các anion có mặt trong dung dịch. Nồng độ dung dịch rửa giải KOH được thay đổi từ 25 mM đến 38mM (phạm vi thay đổi nồng độ KOH được điều chỉnh tự động thông qua bộ EGC-KOH Cartridge) trong khi cố định điều kiện chạy sắc ký như tốc độ pha động: 1ml/phút, nhiệt độ cột: 30°C , van bơm mẫu 5 chiều, thể tích mẫu 20 μl , Detector: Suppressed conductivity

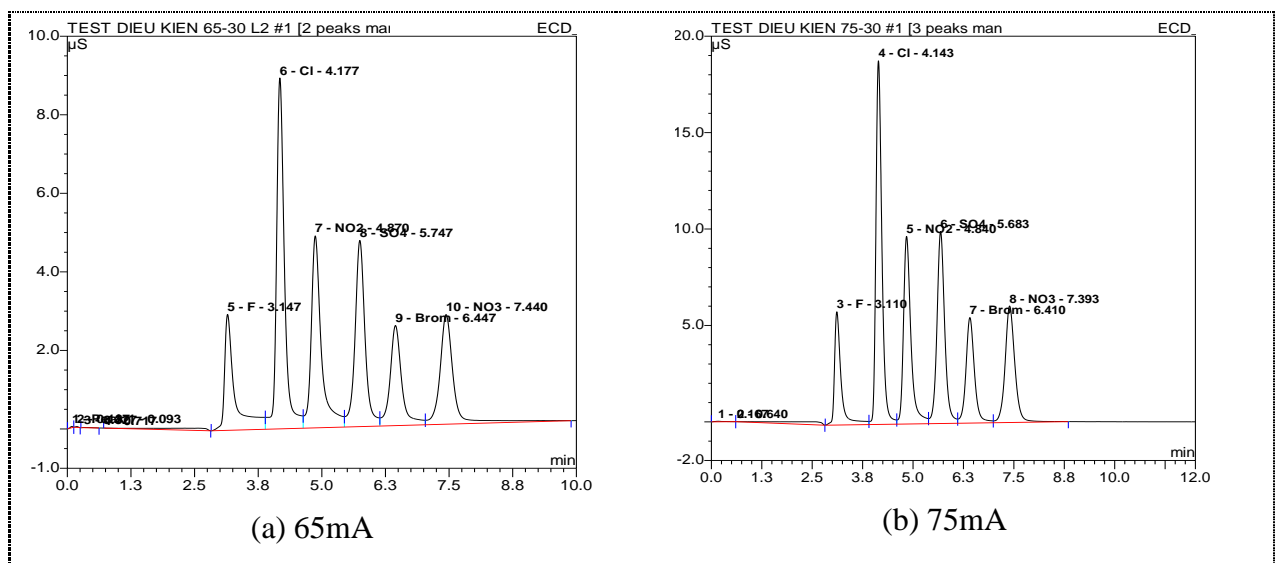
ASRS ULTRA 4mm (Auto Suppressed Recycle mode 75mA) và thời gian đo trong vòng 10 phút. Thực nghiệm cho thấy khi nồng độ dung dịch rửa giải là 25mM hoặc 35mM hoặc 38mM, sự có mặt của các nguyên tố không đầy đủ, đã có sự chen lấn và đẩy phở ra ngoài khoảng khảo sát. Ở nồng độ 30mM các pic đã tách ra rõ ràng, không có sự chồng chập pic (Hình 1), do đó đã chọn nồng độ tối ưu cho pha động là 30mM KOH.



Hình 1. Sự phụ thuộc của quá trình sắc ký vào nồng độ dung dịch rửa giải

3.1.2. Ảnh hưởng của cường độ dòng qua detector.

Sự thay đổi cường độ dòng qua detector cũng ảnh hưởng đến quá trình tách pic các anion có mặt trong dung dịch. Khi cường độ dòng thay đổi từ 65 đến 80mA và cố định các thông số của máy sắc ký, nồng độ dung dịch KOH là 30mM cho thấy cường độ dòng qua detector chỉ ảnh hưởng đến đường nền. Tại giá trị cường độ dòng 65mA đường nền khá thấp so với chân pic, ảnh hưởng đến quá trình tính diện tích pic. Còn ở 70mA hoặc 80mA đường nền lại cao hơn chân pic. Do vậy, cường độ dòng qua detector tối ưu là 75mA (Hình 2) đã được lựa chọn.



Hình 2: Sự phụ thuộc của quá trình sắc ký vào cường độ dòng

3.1.3 Chọn vòng mẫu, tốc độ dòng đi qua cột tách

Khi thay đổi các vòng chứa mẫu khác nhau, thể tích mẫu bơm vào cột sẽ thay đổi. Nếu vòng chứa mẫu quá dài, lượng mẫu bơm vào cột quá lớn thì hiện tượng doãng pic xảy ra gây nên sự chen lấn pic trong quá trình tách. Với thể tích mẫu nhỏ hơn thể tích giới hạn V_0 thì chiều cao pic tỉ lệ tuyến tính với lượng chất bơm vào cột tách. Nhưng nếu thể tích mẫu nạp vào cột tách lớn hơn V_0 thì chiều cao pic không còn tỉ lệ tuyến tính, sắc ký đồ xuất hiện hiện tượng mở rộng chân pic. Hiện nay trong sắc ký ion thường dùng vòng mẫu có thể tích từ 20 đến 100 μl , nhưng vòng mẫu 20 μl được dùng nhiều hơn cả do đáp ứng được các yêu cầu phân tích. Vì vậy vòng mẫu có thể tích 20 μl được lựa chọn.

Tốc độ dòng dung dịch qua cột tách cao hơn hoặc thấp hơn giá trị 1 ml/phút đều gây ảnh hưởng: áp suất cột tăng đột ngột quá giới hạn cho phép hoặc giảm nhanh về giới hạn dưới của áp suất cột. Do đó tốc độ dòng qua cột tách 1ml/phút đã được lựa chọn.

Kết quả của việc tối ưu hóa quá trình vận hành hệ sắc ký ion được tóm tắt như sau: Cột sắc ký gồm cột tách IonPac AS18 Analytical 4 x 250mm và cột bảo vệ IonPac AG18 Guard 4 x 50mm; dung dịch rửa giải: KOH 30mM; tốc độ pha động: 1ml/phút; nhiệt độ cột: 30°C; thể tích vòng mẫu 20 μl ; Detector: Suppressed conductivity ASRS ULTRA 4mm (Auto Suppressed Recycle mode 75mA); Độ dẫn của đường nền $\sim 1.4\mu\text{S}$; Áp suất cột: 2510psi; thời gian đo: 10 phút. Các thông số được cố định cho toàn bộ phần nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Tối ưu hóa các thông số lò nung LK 1200-25-350-2

3.2.1. Bộ gia nhiệt lò nung

Đây là phần chính của bộ dụng cụ, có tác dụng quyết định chất lượng của phép phân tích. Với việc phân vùng trong lòng lò thành hai vùng khác nhau nên việc gia nhiệt (đặt chương trình nhiệt độ) cho hai vùng quyết định đến hiệu suất thu hồi của quá trình tách flo ra khỏi nền mẫu. Thông số nhiệt tại hai vùng được thay đổi như bảng 1.

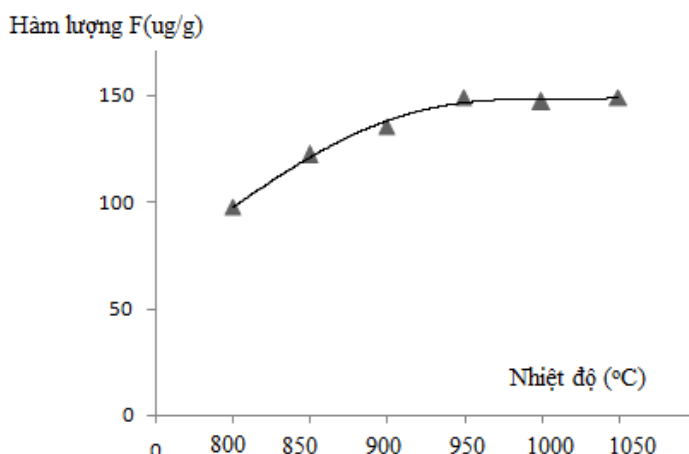
Bảng 1. Chương trình gradient nhiệt độ

Thí nghiệm	Tốc độ gia nhiệt(°C/h)		Vùng 1(T°C)	Vùng 2(T°C)
	0°C-200°C	200°C-T°C		
1	200	360	850	800
2			900	850
3			950	900
4			1000	950
5			1050	1000
6	200	360	1100	1050

Mẫu amoni uranyl cacbonat-AUC (nhận được từ Trung tâm CN Nhiên liệu) được sử dụng để khảo sát các thông số thiết bị. Mỗi một chương trình chúng tôi làm lặp lại và thu dung dịch tách ra. Sau đó, mẫu được đem định lượng flo bằng sắc ký ion. Đường chuẩn được xây dựng từ các dung dịch chuẩn flo với nồng độ 0,5 mg/l; 2,5 mg/l, 5 mg/l; 25 mg/l. Kết quả trình bày ở bảng 2. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hàm lượng F vào nhiệt độ vùng phản ứng (hình 3) cho thấy rằng cùng một đối tượng mẫu, cùng thời gian nhiệt thủy phân nhưng ở 950°C hàm lượng flo thu được là tối ưu nhất.

Bảng 2. Kết quả tách flo từ mẫu AUC theo các chương trình gradient nhiệt độ

Thí nghiệm	Khối lượng mẫu (g)	Thể tích mẫu đem đo (ml)	F($\mu\text{g/g}$)	Hàm lượng TB F ($\mu\text{g/g}$)
1	0,2025	39,0676	95,6001	95,5988
	0,2013	36,5211	95,5969	
2	0,2004	41,1897	121,0674	122,3291
	0,2015	41,7295	123,5908	
3	0,2019	39,6143	133,3681	135,7424
	0,2035	53,1103	138,1168	
4	0,2050	42,4975	149,5820	149,5710
	0,2057	41,3906	145,5590	
5	0,2008	62,9647	150,4560	147,2349
	0,2006	36,6914	148,0218	
6	0,2037	46,3299	150,4301	149,763
	0,2001	49,3377	149,0959	
Blank	0	31,3563	0	

**Hình 3. Sự phụ thuộc hàm lượng Flo vào nhiệt độ vùng phản ứng**

3.2.2. Bộ phun hơi nước

Đây là bộ phận không thể thiếu của thiết bị nhiệt thủy phân vì hơi nước sinh ra từ bình phun sẽ được thổi qua ống phản ứng và cuốn hơi HF và thu lại sau ống ngưng. Bộ phun hơi nước của thiết bị nghiên cứu gồm một bình cầu hai cổ, một đầu được nối với ống phản ứng, một đầu được dùng để có thể thêm nước hoặc có thể nối thêm với máy bơm để thổi không khí hoặc khí nitơ giúp tăng hiệu suất thu hồi HF. Cường độ hơi phun ra được điều chỉnh bằng chiết áp bếp điện để cố định tốc độ hơi ngưng tụ. Khi tăng nhiệt bếp điện lên nấc 3 thì lượng hơi phun ra nhanh hơn 1ml/phút, với thời gian nhiệt thủy phân 30 phút thì lượng dung dịch ngưng được quá nhiều và làm loãng hàm lượng flo gây sai số cho quá trình định lượng. Do vậy, tốc độ hơi nước ra khỏi hệ phản ứng 0,5ml/phút đảm bảo an toàn cho việc thu mẫu với nhiệt bếp điện ở nấc 2.

3.2.3. Ống phản ứng và thuyền mẫu

Thiết bị đang nghiên cứu sử dụng ống phản ứng platin-rhodi dài 35cm đã khắc phục những nhược điểm của ống phản ứng thạch anh. Thuyền mẫu được chế tạo đồng bộ

cùng ống phản ứng từ platin đã giải quyết được những nhược điểm của hệ thiết bị cũ tự lắp ráp như chịu được nhiệt độ cao, không bị hơi HF ăn mòn, góp phần tăng hiệu suất cho quá trình nghiên cứu.

3.2.4. Sinh hàn ngưng tụ hơi HF

Vật liệu được chọn làm sinh hàn là ống platin được hàn nối trực tiếp với một đầu ống phản ứng, vỏ ngoài được bọc bằng một áo đồng đầu có đầu dẫn vào bình ngưng. Toàn bộ hệ thiết bị đảm bảo không bị ăn mòn bởi HF và đáp ứng yêu cầu định lượng flo.

3.3. Hiệu suất thu hồi của toàn bộ quá trình

Sau khi cố định các thông số tối ưu của thiết bị nhiệt thủy phân và máy đo. Chúng tôi tiến hành khảo sát độ thu hồi ở điều kiện tối ưu.

Cân 0,1g mẫu AUC (chính xác đến 0,002g) vào thuyền mẫu, đẩy thuyền mẫu vào ống phản ứng tới vị trí vùng phản ứng. Vận hành lò theo các thông số đã tối ưu hóa. Lấy dung dịch ngưng đem đi xác định hàm lượng flo.

Tiếp tục cân 0,1 g mẫu (chính xác đến 0,002g) vào thuyền mẫu. Dùng pipet piston hút 0,5 ml dung dịch NH_4F đã biết nồng độ, bơm dung dịch từ từ vào thuyền mẫu đã chứa sẵn mẫu. Bảo quản thuyền chứa mẫu trong nắp nhựa ở nhiệt độ phòng qua đêm. Mục đích là để hơi nước bị mất trong khi muối NH_4F bám chắc trên nền mẫu. Hỗn hợp mẫu được đưa vào ống phản ứng và lặp lại quá trình nhiệt thủy phân. Kết quả định lượng flo được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Hiệu suất thu hồi flo trong quá trình nhiệt thủy phân

Số lần TN	Khối lượng mẫu(g)	Thể tích dung dịch (ml)	Hàm lượng F có trong mẫu AUC	Hàm lượng Flo thêm vào (μg)	Hàm lượng flo tìm thấy ($\mu g/g$)	Hiệu suất thu hồi Flo (%)
Lần 1	0,1040	47,0813	75,8799	500	560,4247	97,32
Lần 2	0,1035	40,1013	75,5151	500	571,1282	99,23
Lần 3	0,1037	45,0912	75,6775	500	566,2665	98,12

3.4 Phân tích định lượng flo trong mẫu bột UO_2

Từ các kết quả nghiên cứu, chúng tôi đã tiến hành định lượng flo trong mẫu bột UO_2 nhận được từ Trung tâm CN Nhiên liệu. Kết quả định lượng flo trong mẫu được ghi trong bảng 4 dưới đây.

Bảng 4. Định lượng flo trong mẫu bột UO_2

Số lần TN	Khối lượng mẫu(g)	Thể tích dung dịch (ml)	Hàm lượng Flo ($\mu g/g$)
Lần 1	0,5023	32,2230	56,5552
Lần 2	0,5031	35,1013	58,5112
Lần 3	0,5029	33,0912	57,7683
Hàm lượng trung bình			57,6116
Độ lệch chuẩn			$\pm 9,873$

IV. KẾT LUẬN

Công trình nghiên cứu đề cập trong báo cáo đã giải quyết được một số vấn đề sau:

1. Nghiên cứu tối ưu hóa các thông số của thiết bị nhiệt thủy phân LK 1200-25-350-2 (mới được chế tạo tại CHLB Đức theo thiết kế đặt hàng của đề tài CB11/03-01)

như chương trình gia nhiệt, chế độ phun hơi, tốc độ thu dung dịch; đồng thời đã tối ưu hóa các thông số vận hành thiết bị sắc ký ion ICS-2100 phục vụ định lượng các anion có trong mẫu dung dịch sau nhiệt thủy phân;

2. Nghiên cứu xác định độ thu hồi của quá trình tách flo trong mẫu chứa urani (AUC) bằng cách thêm một lượng nhất định flo biết trước nồng độ vào nền mẫu nghiên cứu. Kết quả cho thấy độ thu hồi của quá trình trên 95%, trong khi mẫu trắng không phát hiện được flo, đạt yêu cầu cho phép phân tích định lượng flo trong mẫu rắn chứa urani;

3. Tiến hành phân tích định lượng flo trong mẫu bột UO_2 , độ lệch chuẩn của giá trị thu được khoảng 17 %, bước đầu đáp ứng được yêu cầu phân tích phục vụ các nghiên cứu công nghệ chế tạo gốm UO_2 trong Viện.

Tài liệu tham khảo

- [1] Greenwood Norman N., Earnshaw A. (1997) *Chemistry of the Elements* (2nd ed.), Oxford: Butterworth-Heinemann, ISBN 0-7506-3365-4 p. 804;
- [2] J.H. Levy, J.C Taylor and A.B Waugh (1983), *Journal of Fluorine Chemistry* **23**, 29–36;
- [3] Booth H. S., Krasny-Ergen W., Heath R. E. (1946), *J. of the American Chem. Soc.* **68**, 1969–1970;
- [4] S. Kern, J. Hayward, S. Roberts, J. W. Richardson, F. J. Rotella, L. Soderholm, B. Cort, M. Tinkle, M. West, D. Hoisington, G. H. Lander (1994), *Journal of Chemical Physics* **101**, 9333–9337;
- [5] Howard CJ, Taylor JC, Waugh AB (1982), *Journal of Solid State Chemistry* **45**, 396–398;
- [6] Laveissiere J (1967). *Bull. de la Soc. Fr. de Mineralogie et de Cristallographie* **90**, 304–307;
- [7] Levy JH, Taylor JC, Wilson PW (1977), *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **39**, 1989–199;
- [8] I. M. Rabinowitch, *Can Med Assoc J.* **1945**, *52*, 345–349;
- [9] McDonagh M. S., Whiting P. F., Wilson P. M., Sutton A. J., Chestnutt I., Cooper J., Misso K., Bradley M., Treasure E., & Kleijnen J. (2000), *British Medical Journal* **321** (7265), 855–859;
- [10] Nakai C, Thomas JA (1974), *J. Biol. Chem.* **249** (20), 6459–67;
- [11] Schenk G, Elliott TW, Leung E, et al. (2008), *BMC Struct. Biol.* **8** (1), 6;
- [12] Leonel R Arana, Nuria de Mas, Raymond Schmidt, Aleksander J Franz, Martin A Schmidt and Klavs F Jensen (2007), *J. Micromech. Microeng.* **17**, 384;
- [13] "Class I Ozone-Depleting Substances". *Ozone Depletion*. U.S. Environmental Protection Agency <http://www.epa.gov/ozone/ods.htm>;
- [14] M. Jaccaud, R. Faron, D. Devilliers, R. Romano "Fluorine" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2005;
- [15] T.R. Crompton, A guide for the Analytical Chemist, Springer, 1996, 104-125;
- [16] M.L.Wen, N.H.Shi, Y.Quin, C.Y.Wang, (1998), *FLUORIDE* **31** (2) pp 74-80;
- [17] X.R.Xu, H.B.Li, J.-D.Gu, K.J.Paeng, (2004), *Chromatographia*, **59**, No 11-12, pp745-747;
- [18] Y.Zhang, Y.Zhou, L.Liu, Y.Zhu, (2007), *J.Zhejiang Univ. SCIENCE B*, **8**(7), pp 507-511;
- [19] J.C.Warf, W.D.Cline, and R.D.Tevebaugh, (1954), *Anal.Chem.*, **26** (2) pp 342-346;

Tóm tắt

Phương pháp Sắc ký ion (ICS 2100 Dionex) thường được áp dụng để xác định các anion F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} trong đối tượng mẫu dung dịch. Đây là một kỹ thuật hiện đại cho phép phân tích nhanh các anion nói chung và flo nói riêng với độ nhạy cao. Flo trong các mẫu bột UO_2 được tách trực tiếp ra khỏi nền mẫu chứa urani nhờ kỹ thuật nhiệt thủy phân. Hiệu suất thu hồi của phản ứng nhiệt thủy phân được nghiên cứu trên thiết bị mới chế tạo tại Cộng hòa liên bang Đức theo thiết kế đặt hàng của đề tài CB11/03-01. Các điều kiện tối ưu hóa cho thiết bị nhiệt thủy phân và sắc ký ion đã được nghiên cứu chi tiết, quy trình phân tích định lượng flo trong các mẫu rắn đã được xây dựng để áp dụng.

Từ khóa: nhiệt thủy phân, sắc ký ion (IC), mẫu bột UO_2