

PHÂN TÍCH VẾT TRONG BAUXIT BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHÁT XẠ

**** Nguyễn Văn Định, * Dương Ai Phương, * Nguyễn Văn Đến**

* Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia TP.HCM

** Trung tâm Phân tích - Liên đoàn Bản đồ Địa chất Miền Nam

(Bài nhận ngày 04 tháng 2 năm 2002, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 12 tháng 3 năm 2002)

TÓM TẮT : Bauxit là một loại khoáng sản quan trọng ở Việt Nam. Việc hiểu biết một cách tỉ mỉ các thành phần của Bauxit giúp rất nhiều cho các nhà địa chất đánh giá chất lượng của nó cũng như giúp các nhà công nghệ chủ động khai thác và luyện kim sau này. Đề tài này nghiên cứu phương pháp phân tích 11 vết chủ yếu trong Bauxit bằng quang phổ phát xạ định lượng. Với tiến bộ khoa học trong kỹ thuật máy tính, việc phân tích định lượng được đơn giản và chính xác hơn nhờ áp dụng thêm phần mềm tính toán. Việc ứng dụng cho phân tích được thực hiện với các mẫu Bauxit Lâm Đồng. Kết quả phân tích - qua kiểm tra nội và ngoại bộ - cho thấy phương pháp có độ lặp cao và đáng tin cậy.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phương pháp quang phổ phát xạ hồ quang là một phương pháp vật lý truyền thống trong lĩnh vực phân tích các vi lượng trong đất, đá, quặng... Ưu điểm của phương pháp là có thể phân tích được nhiều nguyên tố đồng thời và nhược điểm là kết quả thường mang tính định lượng gần đúng. Việc thiếu các phương pháp định lượng khiến cho phương pháp ít được sử dụng. Với sự ra đời của các phương pháp hấp thụ nguyên tử, phát xạ plasma, huỳnh quang tia X ..càng làm cho việc định lượng bằng phương pháp phát xạ hồ quang ít được nghiên cứu. Tuy nhiên với mặt mạnh của mình như trên và thêm vào đó là giá thành rẻ, phương pháp định lượng bằng phát xạ hồ quang vẫn có thể phát huy tác dụng nhất là trong những trường hợp tổ hợp các nguyên tố cần phân tích trong phương pháp hấp thụ nguyên tử hoặc phát xạ plasma có các qui trình phá mẫu khác nhau và phức tạp.

Đối tượng để phân tích là quặng bauxit ở Việt nam sắp được đưa vào khai thác. Ngoài các thành phần đa lượng, còn có các nguyên tố vi lượng cần biết rõ. Tổng hợp các kết quả phân tích sẽ giúp cho nhà địa chất, địa hóa, luyện kim, môi trường có tài liệu chi tiết để nghiên cứu các phần việc của mình liên quan đến bauxit. 11 vết được nghiên cứu phân tích sau đây là các thông số mà các nhà nghiên cứu bauxit luôn phải quan tâm đến [2].

Đây cũng sẽ là một đề tài mang tính ứng dụng giúp minh họa cụ thể cho lý thuyết quang phổ phát xạ đã học ở trường.

2. NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP

Phương pháp xác định khá nhanh chóng và chính xác 11 vết trong bauxit gồm : Ga, Be, Zr, V, Mn, Cr, Ni, Cu, Mo, Pb, Sn. Mẫu bauxit được nghiền thật mịn rồi trộn với bột than với nguyên tố so sánh là Co cho tất cả 11 nguyên tố phân tích. Hỗn hợp được nhồi vào điện cực than được gia công thật chính xác và đồng nhất. Một dung dịch nhỏ mẫu đặc biệt được điều chế để cho vào mẫu. Các etalon- được điều chế bằng phương pháp pha loãng dần trên nền bauxit bằng các hoá chất tinh khiết- cũng được xử lý như mẫu phân tích. Tất cả mẫu và

etalon được kích thích theo cùng một điều kiện bằng hồ quang xoay chiều. Máy quang phổ cách tử ghi phổ phát xạ. Các vạch phân tích và vạch so sánh được đo trên vi trắc quang kế sau khi loại trừ nhiễu. Cường độ vạch phát xạ thu được tỷ lệ thuận với nồng độ nguyên tố có trong mẫu và được mô tả bằng phương trình cơ bản sau:

$$I = a.c^b$$

Trong đó I : cường độ vạch phát xạ

a, b : hằng số phụ thuộc nguồn sáng và tính chất của mẫu

c : nồng độ của nguyên tố có trong mẫu

Công thức trên có thể viết :

$$\log I = \log a + b.\log c$$

hay chuyển từ cường độ sang hiệu số độ đen ta có

$$\Delta S = \Gamma.b.\log c$$

Trong đó

ΔS : hiệu số độ đen của vạch phân tích và vạch so sánh

Γ : hệ số tương phản của kính ảnh

Các đo đạc này sẽ được xử lý tính toán bằng phương pháp đồ thị logarit hoặc bằng chương trình trên máy tính

3. THỰC NGHIỆM

3.1 Tạo etalon

Etalon phải có nền tương tự như bauxit đang khảo sát. Trong điều kiện bauxit Việt nam[4], nền mẫu được trộn như sau : $Al_2O_3 \cong 56\%$, $SiO_2 \cong 14\%$, $Fe_2O_3 \cong 27\%$, $TiO_2 \cong 3\%$. Tất cả được nghiền trong cối sứ đến độ đồng nhất. 11 nguyên tố vết nghiên cứu được cho vào nền dưới dạng các oxid bằng các lượng cân thật chính xác để tạo ra etalon mẹ. Dùng phương pháp pha loãng dần của B.K. Zaxapob để tạo ra 3 etalon có hàm lượng các nguyên tố trải ra cả các khoảng hàm lượng thường gặp của các nguyên tố này trong bauxit. Công đoạn trộn etalon được thực hiện trên cối mã nảo và trộn đều bằng cùn 90°. Hàm lượng sau cùng của các etalon được cho trên bảng sau:

| Etalon | Hàm lượng các nguyên tố (ppm) | | | | | | | | | | |
|--------|--------------------------------|-----|------------------|-------------------------------|------|--------------------------------|-----|-----|------------------|-----|------------------|
| | Ga ₂ O ₃ | BeO | ZrO ₂ | V ₂ O ₅ | MnO | Cr ₂ O ₃ | NiO | CuO | MoO ₃ | PbO | SnO ₂ |
| E1 | 200 | 60 | 2000 | 2000 | 2000 | 1000 | 300 | 200 | 100 | 200 | 100 |
| E2 | 100 | 30 | 1000 | 1000 | 1000 | 500 | 150 | 100 | 50 | 100 | 50 |
| E3 | 50 | 15 | 500 | 500 | 500 | 250 | 75 | 50 | 25 | 50 | 25 |

3.2 Nguyên tố so sánh và hỗn hợp đêm [1], [2]

Để cho mẫu cháy ổn định trong hồ quang, bột than quang phổ tinh khiết C₁ được sử dụng. Dùng vạch 2989,6A⁰ của nguyên tố Co làm vạch so sánh cho toàn bộ các vạch phân tích khác. Việc chọn nồng độ Co được khảo sát thực nghiệm sao cho độ đen của vạch 2989,6A⁰ là trung bình so với độ đen của các vạch phân tích trong thực tế. Bột than và nguyên tố so sánh Co được trộn theo tỷ lệ 100:1

3.3 Tỷ lệ giữa đêm và mẫu

Bauxit có chứa nhiều sắt và nhôm, nên quá trình đốt cháy trong hồ quang thường không ổn định, nhất là ở giai đoạn cuối của hồ quang. Mẫu vo tròn thành viên kim loại và

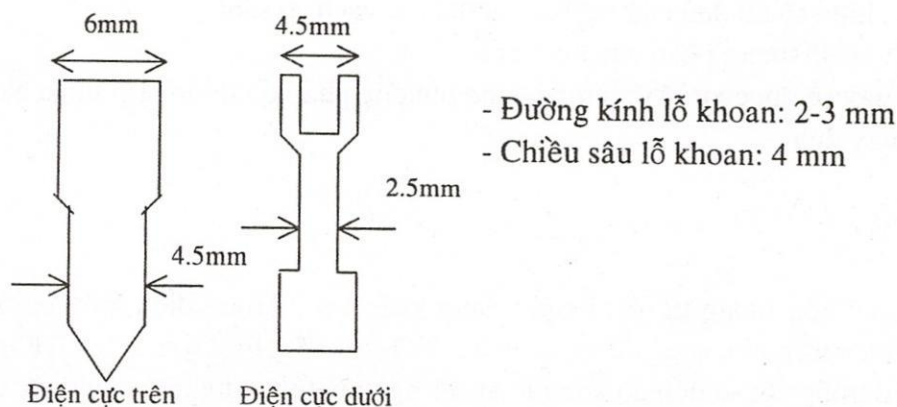
bắn ra khỏi điện cực than mang theo cả những nguyên tố vi lượng được phân tích. Trong loạt 11 nguyên tố kể trên, chỉ có Ga, Pb, Sn là được kích thích ở giai đoạn đầu và giữa của hồ quang, các nguyên tố còn lại thuộc nhóm được kích thích ở nhiệt độ cao, tức ở những giai đoạn cuối của quá trình đốt mẫu. Do vậy vai trò của hỗn hợp đệm và tỷ lệ của nó so với mẫu là quan trọng. Chọn đệm nhiều, quá trình kích thích ổn định nhưng giới hạn phát hiện giảm do mẫu bị pha loãng.

Qua khảo sát thực tế trên quá trình đốt mẫu và giới hạn hàm lượng các nguyên tố đo được phải thỏa mãn các yêu cầu tính toán địa chất, tỷ lệ mẫu : đệm được chọn là 1:2

Các etalon và mẫu phân tích được trộn với đệm theo tỷ lệ trên. Trọng lượng cân của mẫu là 100mg. Việc trộn mẫu được thực hiện trên cối mã não, dùng cùn 90⁰ để không bị bay mẫu và mẫu dễ đều hơn. Thời gian trộn với trọng lượng trên chừng 15 phút.

3.4 Điện cực than-Dung dịch nhỏ mẫu

Điện cực than trên và dưới được gia công thật chính xác trên máy tiện với kích cỡ như sau:



Dung dịch nhỏ mẫu được bào chế như sau: Đem hỗn hợp 100ml phenol(C_6H_5OH) và 100ml formaldehyde($HCHO$) làm nóng ở 70⁰C và nhỏ vào vài giọt NH_4OH cho đến khi trở thành dạng opal màu vàng. Để nguội nơi mát, dung dịch này tự tách thành 2 phần nước và resin. Bỏ nước, thêm khoảng 50% cồn và lắc đều, ta được dung dịch nhỏ mẫu.

Cũng có thể dùng dung dịch glucoz 20% để tạo lớp keo trên mẫu.

3.5 Ghi phổ phát xạ

Mẫu được nhồi vào lỗ khoan điện cực và sấy khô sau khi dùng dung dịch nhỏ mẫu. Trên kính ảnh quang phổ cỡ 13x18, dùng máy DFC-8 cách tử cấp 1 để ghi phổ của mẫu phân tích và etalon. Thu phổ ở vùng bước sóng từ 2500A⁰ đến 3500A⁰. Điều kiện ghi phổ trên máy như sau:

- Hệ chiếu sáng 3 thấu kính
- Cường độ dòng hồ quang 15A
- Khe máy 15 μ m
- Chấn sáng trung gian 2mm
- Thời gian ghi phổ 3,5 phút / mẫu

Hiện và hãm ảnh theo điều kiện thông thường của phòng thí nghiệm

3.6 Phân tích

Sử dụng vi trắc quang kế MD-100 để đo độ đen của các vạch sau :

| Nguyên tố | Ga | Be | Zr | V | Mn | Cr | Ni | Cu | Mo | Pb | Sn |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\lambda(A^0)$ phân tích | 2943.6 | 2348.6 | 2571.4 | 3102.3 | 2949.2 | 3014.8 | 3050.8 | 3274.0 | 3170.3 | 2833.0 | 2840.0 |
| $\lambda(A^0)$ so sánh | 2989.6 | 2521.4 | 2521.4 | 2989.6 | 2989.6 | 2989.6 | 2989.6 | 3121.4 | 3121.4 | 2989.6 | 2989.6 |

Đo các thông số :

- Độ đen của vạch phân tích (S_{pt})
- Độ đen của phông bên cạnh (S_f)
- Độ đen của vạch so sánh Co (S_{ss})

Tính các thông số sau:

- $S_{pt} - S_f = F$
- $(S_{pt} - S_{ss}) - D$

D là số hiệu chỉnh trong phép trừ phông như sau

$$\log I_{pt} = \log(I_{pt} - I_f) - D$$

$$D = \log\left(\frac{I_{pt} + I_f}{I_f}\right) - \log\left(\frac{I_{pt} + I_f}{I_f} - 1\right)$$

Trong đó : I_{pt} : cường độ vạch phân tích

I_f : cường độ phông

Thực nghiệm ta chỉ đo được tổng ($I_{pt} + I_f$) và I_f , trong khi cần đại lượng I_{pt}

D được tính theo công thức trên và các nhà sản xuất vi trắc quang kế đã tính sẵn D suy ra từ đại lượng F để cung cấp cho khách hàng.

Tính toán kết quả

Phương pháp đồ thị : Vẽ đồ thị trên giấy logarit với hoành độ là hàm lượng C của các etalon và tung độ là $(S_{pt} - S_{ss}) - D$

Dựa vào đường thẳng này suy ra hàm lượng của nguyên tố trong mẫu sau khi đã đo và tính được trị $(S_{pt} - S_{ss}) - D$ tương ứng

Phương pháp bình phương cực tiểu : Lập chương trình tính toán theo phương pháp bình phương cực tiểu trên máy tính với 3 etalon. Thực hiện các tính toán hàm lượng của nguyên tố trong mẫu sau khi nạp trị S_{pt} , S_{ss} tương ứng.

Ngoại suy kết quả

Trường hợp trị số S_{pt} vượt ra ngoài phạm vi của 3 mẫu chuẩn, có thể ngoại suy đường thẳng không quá một bậc hàm lượng.

4. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Áp dụng qui trình này, tác giả đã phân tích hơn 100 mẫu cho Đoàn địa chất 606 Đắc nông. Trên cơ sở các kết quả phân tích đó, một số nhận xét được rút ra như sau

4.1 Độ lặp lại của phương pháp được thể hiện qua sai số toàn phương trung bình tương đối. Nếu phân tích k mẫu và mỗi mẫu phân tích n lần thì kết quả sai số sẽ được tính như sau [3] (Chỉ xét một yêu cầu):

Sai số toàn phương trung bình của một mẫu thứ j là:

$$\sigma_j^2 = \frac{\sum_{ij}^n (x_{ij} - \frac{1}{n} \sum_{ij}^n x_{ij})^2}{n-1}$$

Sai số toàn phương trung bình tương đối của một mẫu thứ j là :

$$v_j \% = \frac{\sigma_j}{\bar{x}_{ij}} * 100$$

Sai số toàn phương trung bình tương đối của toàn bộ k mẫu là :

$$v \% = \sqrt{\frac{1}{k} \sum v_j^2}$$

Trong đó : x_{ij} là giá trị đo thứ i của một mẫu thứ j

Các sai số toàn phương trung bình tương đối của phương pháp này là 15%, còn trong những lần phân tích của các mẫu khác nhau và dao động từ 10% đến 19%

Với sai số tính thống kê như trên , phương pháp đạt định lượng loại 2

4.2 Một số kết quả kiểm tra nội bộ và kiểm tra ngoại bộ bằng phương pháp kích hoạt neutron của Viện hạt nhân Đà Lạt như sau

Bảng kết quả kiểm tra nội bộ

| Số kiểm tra | Số cơ bản | Ga ₂ O ₃ (ppm) | | Cr ₂ O ₃ (ppm) | | V ₂ O ₅ (ppm) | |
|-------------|-----------|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|
| | | Cơ bản | Kiểm tra | Cơ bản | Kiểm tra | Cơ bản | Kiểm tra |
| 423 | 414 | 29 | 31 | 1080 | 1150 | 290 | 250 |
| 424 | 421 | 36 | 31 | 700 | 740 | 280 | 300 |
| 425 | 417 | 35 | 35 | 840 | 1020 | 300 | 320 |
| 426 | 432 | 41 | 40 | 450 | 520 | 320 | 410 |
| 427 | 429 | 28 | 30 | 490 | 560 | 400 | 470 |

Bảng kết quả kiểm tra ngoại bộ

| Số hiệu mẫu | Ga(ppm) | | Cr(ppm) | | V(ppm) | |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Quang phổ | Kích hoạt | Quang phổ | Kích hoạt | Quang phổ | Kích hoạt |
| 2994 | 23 | 30 | 369 | 380 | 313 | 386 |
| 3005 | 22 | 24 | 376 | 315 | 280 | 333 |
| 3010 | 26 | 25 | 786 | 717 | 616 | 684 |
| 3019 | 30 | 27 | 383 | 325 | 196 | 211 |

4.3 Việc sử dụng 3 etalon chỉ thích hợp khi biết trước các khoảng hàm lượng của các nguyên tố phân tích có trong mẫu. Thường các khoảng này khá hẹp. Ví dụ: đối với V,Zr,Mn, khoảng hàm lượng phân tích là 250-4000 ppm ; Cr từ 120- 2000 ppm ; Ni từ 30-600 ppm ; Ga,Cu,Pb từ 25 -400 ppm ; Mo, Sn từ 10- 200 ppm ; Be từ 7- 60 ppm. Có thể sử dụng nhiều etalon hơn để mở rộng phạm vi phân tích hoặc chọn 3 etalon có hàm lượng thích hợp với loạt mẫu đang nghiên cứu.

4.4 Một trong những thuận lợi khác của phương pháp này là có thể sử dụng phổ thu được để định lượng gần đúng hơn 30 nguyên tố khác có trong mẫu với một phân tích viên có kinh nghiệm

Khâu trộn etalon bằng phương pháp pha loãng dần chiếm nhiều thời gian và công sức. Nhưng có thể điều chế etalon với khối lượng lớn và sử dụng cho hàng loạt mẫu sau này. Trong cùng ý nghĩa như vậy đối với các khâu gia công điện cực than và điều chế dung dịch nhỏ mẫu.

5. KẾT LUẬN

Phương pháp định lượng 11 nguyên tố vết trong mẫu bauxit ổn định và có độ lặp tốt, đáng tin cậy. Giá thành rẻ so với các phương pháp khác như hóa cổ điển, hấp thụ nguyên tử, phát xạ plasma. Một số các nguyên tố Sn, Mo lại có ưu thế hơn về độ phát hiện so với các phương pháp khác. Việc ghi phổ trên kính ảnh giúp ta có tài liệu lưu giữ và có thể kiểm tra tính toán lại khi cần thiết. Trữ lượng bauxit của Việt nam là rất lớn. Để khai thác tốt tiềm năng này cần có sự góp sức nghiên cứu của nhiều ngành khoa học và kinh tế. Phương pháp định lượng bằng quang phổ phát xạ này hy vọng đóng góp phần nhỏ của mình vào sự nghiệp chung đó.

TRACE IN BAUXITE ANALYSIS BY ARC EMISSION SPECTROMETRY

Nguyen Van Dinh, Duong Ai Phuong, Nguyen Van Den

(Received 04 February 2002, Revised 12 March 2002)

ABSTRACT: Bauxite is one of important mineral resources in Vietnam. Content data of bauxite deposits help geologists, technologists, environmental researchers work effectively in their own domains. This topic involves methodological development concerning the quantitative analysis of eleven trace elements in bauxite by using atomic emission spectrometry. Results can be achieved from a computer with suitable programs. Applying this procedure in analysing more than 100 Lamdong bauxite samples also proves the good reproducibility and reliability of this suggested method.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A . K . Ruxanop - Các cơ sở của phân tích định lượng quặng và khoáng chất.
- [2]. E . Dudich and L . Silósi- Geochemical Study of Bauxite Deposits of Transdanubia-Bauxit Kutató Vállalat-1987.
- [3]. Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam - Quy định về sai số trong phân tích mẫu địa chất-1999.
- [4]. Trung tâm phân tích -Số liệu lưu trữ mẫu phân tích-1999.