

Nghiên cứu nâng cao độ nhạy nhằm xác định hàm lượng một số nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc (CE-C⁴D)

Lê Đức Dũng¹, Phạm Công Hiếu¹, Nguyễn Thị Thanh Bình², Cao Văn Hoàng²,
Nguyễn Văn Ri¹, Nguyễn Thị Ánh Hương^{1,*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Quy Nhơn

Nhận ngày 6 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 28 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Nhằm đáp ứng tốt hơn nhu cầu phân tích thực tế, nghiên cứu này nhằm nâng cao độ nhạy cho việc xác định năm nguyên tố đất hiếm (La, Ce, Pr, Nd, Sm) bằng phương pháp CE-C⁴D, trên cơ sở kế thừa và khảo sát tối ưu hơn về thành phần dung dịch đệm điện di cũng như thành phần dung môi hữu cơ thêm vào dung dịch đệm, thời gian bơm mẫu, mao quản sử dụng,... Điều kiện phân tích tối ưu thu được nhằm xác định đồng thời năm nguyên tố đất hiếm (La, Ce, Pr, Nd, Sm) là mao quản silica có đường kính trong (ID) 25 μ m, đệm Histidin/Axetat 20mM, pH=3,9, HIBA 10mM, acetonitril (ACN) 5%, thế tách 20kV và thời gian bơm mẫu 80s. Kết quả giới hạn phát hiện đạt được với từng nguyên tố là La: 0,2ppm; Ce: 0,4ppm; Pr: 1,4ppm; Nd: 1,8ppm và Sm: 3,5ppm, tốt hơn so với các nghiên cứu trước đây từ gần 2-6 lần. Ngoài ra, độ chính xác của phương pháp cũng được cải thiện, minh chứng thông qua kết quả xác định hàm lượng năm NTĐH trong một số mẫu quặng và mẫu lớp phủ phosphate, với sai số đều nhỏ hơn 10% khi thực hiện phân tích đối chứng với phương pháp khối phổ cảm ứng plasma (ICP-MS).

Từ khoá: Nguyên tố đất hiếm, nâng cao độ nhạy, CE-C⁴D.

1. Tổng quan

Các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) đang trở nên ngày càng phổ biến với nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như công nghệ cao như điện - điện tử, hạt nhân, vũ trụ, vật liệu siêu dẫn, siêu nam châm, luyện kim, lớp phủ kim loại, xúc tác, dược phẩm, phân bón vi

lượng chế tạo nam châm vĩnh cửu, làm chế phẩm phân bón,... [2, 3, 4]. Bên cạnh các phương pháp thường được sử dụng để phân tích các NTĐH như quang phổ phát xạ cảm ứng cao tần plasma (ICP-OES), khối phổ cảm ứng cao tần plasma (ICP-MS), phương pháp điện di mao quản cũng cho thấy rất tiềm năng với mục tiêu phân tích các NTĐH.

Với ưu điểm gọn nhẹ, chi phí thấp và dễ sử dụng, phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc (CE-C⁴D) đã

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-946593969
Email: nguyenthianhuong@hus.edu.vn

được ứng dụng để nghiên cứu tách và xác định đồng thời các NTĐH. Tuy nhiên, các nghiên cứu trước đây [1, 3] mới chỉ tập trung khảo sát các điều kiện tối ưu cho việc phân tách đồng thời các NTĐH mà chưa chú trọng đến nâng cao độ nhạy. Trên thực tế, các NTĐH thường tồn tại trong mẫu quảng hoặc trong các ứng dụng liên quan đều ở mức hàm lượng nhỏ vì chỉ với lượng nhỏ các NTĐH đã tạo nên sự đột phá về chất lượng của sản phẩm tương ứng. Do đó, nghiên cứu này tập trung thay đổi các yếu tố như thành phần và nồng độ dung dịch đệm, tác nhân tạo phức và thành phần dung môi nhằm tăng độ nhạy xác định các NTĐH (La, Ce, Pr, Nd và Sm) bằng phương pháp CE-C⁴D.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và chất chuẩn

Các dung dịch chuẩn NTĐH và dung môi, hóa chất đều thuộc loại tinh khiết phân tích của hãng Merck (Đức): lanthan (La), ceri (Ce), praseodymi (Pr), neodymi (Nd) và samari (Sm), NaOH, HCl, arginin (Arg), histidin (His), axit citric (Cit), lysine (Lys), axit ascorbic (Asc), axit acetic (Axe), axit α -hydroxyl iso-butyric (HIBA), axit lactic (Lac) và hexabromocyclododecane (HBCD), metanol (MeOH), acetonnitril (ACN), tetrahydrofuran (THF) và nước de ion.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

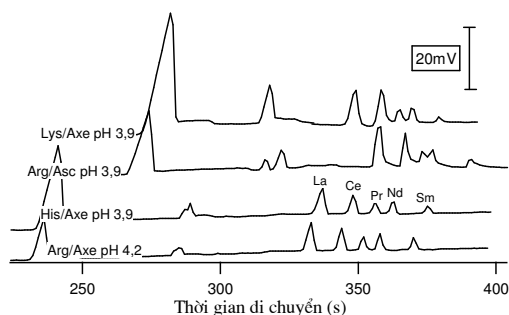
Hệ thiết bị CE-C⁴D do công ty 3SAnalysis (<http://www.3sanalysis.vn/>) thiết kế, chế tạo trên cơ sở hợp tác với nhóm nghiên cứu của GS. Peter Hauser (Đại học Basel, Thụy Sĩ). Cấu tạo và các thông số kỹ thuật của hệ thiết bị này có thể tham khảo các công bố trước đây của nhóm nghiên cứu [3].

3. Kết quả và thảo luận

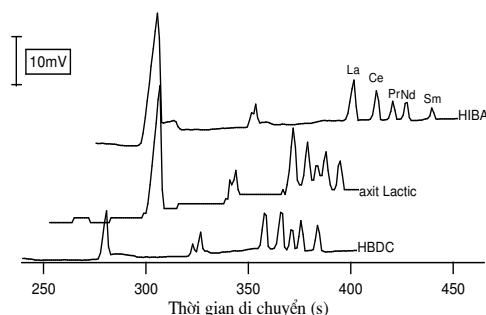
3.1. Khảo sát tối ưu các điều kiện phân tích

3.1.1. Khảo sát thành phần, pH, nồng độ đệm điện di và tác nhân tạo phức

Kết quả nghiên cứu trước đây [1] cho thấy, khi sử dụng hệ đệm Arginin/axit ascorbic (Arg/Asc) thì khả năng phân tách các nguyên tố đất hiếm tương đối tốt, tuy nhiên độ ổn định của phép đo lại giảm theo thời gian, đặc biệt khi ứng dụng phân tích mẫu thực tế. Điều này có thể do axit ascorbic sử dụng trong thành phần đệm không bền, bị giảm dần độ ổn định theo thời gian, gây nên tín hiệu nhiễu nền và giãn rộng pic của các NTĐH. Giới hạn phát hiện đạt được trong trường hợp này là La: 1,17ppm; Ce: 1,11ppm; Pr: 4,87ppm; Nd: 1,56ppm và Sm: 3,81ppm. Một kết quả khác [3], hệ đệm sử dụng được lựa chọn là Arg/Axe, với LOD đạt được ứng với năm nguyên tố: La: 0,86ppm; Ce: 2,30ppm; Pr: 3,42ppm; Nd: 4,03ppm và Sm: 4,41ppm. Để tăng được độ nhạy trong phương pháp CE-C⁴D, cần phải sử dụng các hệ đệm có độ dẫn đủ thấp, bền (ổn định) và pH nằm trong khoảng từ 3,9 - 4,2 [2] nhằm đảm bảo độ bền của phức giữa các NTĐH với các phối tử như HIBA. Do đó, trong nghiên cứu này, các hệ đệm thông dụng trong phương pháp CE-C⁴D được lựa chọn để khảo sát gồm His/Axe, Arg/Asc, Lys/Axe và Arg/Axe với các giá trị pH khác nhau của từng hệ đệm trong khoảng từ 3,9 - 4,2. Kết quả thu được trong hình 1 (tại pH tối ưu của từng hệ đệm) cho thấy, khả năng phân tách tốt nhất với năm NTĐH đạt được khi sử dụng hệ đệm His/Axe pH = 3,9. Độ phân giải (R) giữa các cặp pic liền kề (bảng 1) đều cho các giá trị lớn hơn 1,5. Kết quả khảo sát các nồng độ khác nhau của histidin trong khoảng từ 10-30mM cho thấy ở nồng độ 20mM cho kết quả tín hiệu tốt nhất với đường nền ổn định và pic cân đối, sắc nét. Do đó, hệ đệm His (20mM)/Axe, pH=3,9 được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 1. Điện di đồ phân tách năm NTĐH tại các pH tối ưu của từng hệ đệm.



Hình 2. Kết quả khảo sát các tác nhân tạo phức.

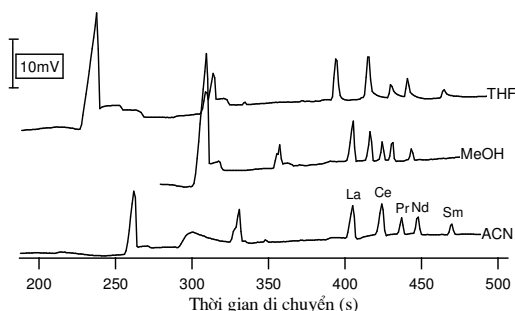
Bảng 1. Độ phân giải của các cặp nguyên tố tại các pH tối ưu của từng hệ đệm

Cặp nguyên tố Hệ đệm	La-Ce	Ce-Pr	Pr-Nd	Nd-Sm
Lys/Axe (pH = 3,9)	1,27	1,13	0,93	1,75
Arg/Asc (pH = 3,9)	1,17	0,89	0,67	2,00
His/Axe (pH = 3,9)	1,88	1,69	1,83	2,67
Arg/Axe (pH = 4,2)	2,00	1,38	1,28	2,43

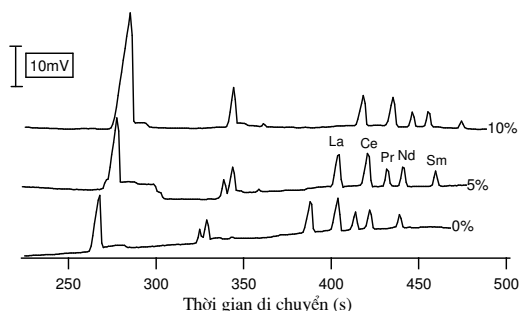
Với đặc điểm là bán kính nguyên tử và điện tích hầu như rất giống nhau nên việc tách các NTĐH trong phương pháp điện di hay sắc kí thường gặp nhiều khó khăn. Vì vậy, trong phương pháp điện di mao quản, người ta thường sử dụng chất tạo phức để tạo nên sự thay đổi về tính chất của hợp chất phức với các NTĐH làm cho việc tách chúng trở nên dễ dàng hơn. Trong nghiên cứu này, ba tác nhân tạo phức gồm axit α -hydroxyl iso-butyric (HIBA), axit lactic (Lac) và hexabromocyclododecane (HBDC) đã được khảo sát với các nồng độ khác nhau trong khoảng từ 5-15mM. Kết quả cho thấy, sự phân tách tốt nhất đối với năm NTĐH đạt được khi sử dụng chất tạo phức HIBA 10mM (hình 2). Do đó, tác nhân tạo phức HIBA 10mM được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.

3.1.2. Khảo sát thành phần và hàm lượng dung môi thêm vào dung dịch đệm điện di

Thông thường, để làm phương pháp CE-C⁴D. Trong nghiên cứu này, các dung môi được lựa chọn để khảo sát gồm MeOH, ACN và THF. Kết quả khảo sát ở hình 3 cho thấy, khi sử dụng ACN thì kết quả tách và tín hiệu pic của tăng liên kết giữa các NTĐH với HIBA và làm giảm độ dẫn của hệ đệm (từ đó sẽ giúp giảm giới hạn phát hiện (LOD)), một lượng nhỏ dung môi ít phân cực (hơn so với nước) sẽ được thêm vào dung dịch đệm trong các NTĐH là tốt nhất, tốt hơn nhiều so với khi sử dụng MeOH và THF. Tiếp tục khảo sát các nồng độ ACN khác nhau là 0%, 5% và 10% cho thấy khả năng phân tách của các NTĐH tăng khi lượng ACN tăng, tuy nhiên tín hiệu của các NTĐH lại giảm dần và tại nồng độ ACN 5% cho tín hiệu là tốt nhất. Do đó, dung môi ACN 5% được lựa chọn để thêm vào dung dịch đệm điện di trong các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3. Kết quả khảo sát thành phần dung môi.



Hình 4. Điện di đồ phân tách năm NTĐH tại nồng độ ACN khác nhau.

Như vậy, điều kiện phân tích đồng thời năm NTĐH lựa chọn bằng phương pháp CE-C⁴D gồm: mao quản silica, chiều dài tổng 60cm (chiều dài hiệu dụng 55cm), đường kính trong 25µm; phương pháp bơm mẫu thủy động lực học kiểu xiphông ở độ cao 10cm trong 80s; thế tách: 20kV; dung dịch đệm điện di: His (20mM)/Axe, pH=3,9, HIBA 10mM và ACN 10%. Trên cơ sở điều kiện phân tích này, đường

chuẩn của năm NTĐH đã được xây dựng với các giá trị hệ số tương quan đều lớn hơn 0,9995 (bảng 2). Các giá trị giới hạn phát hiện (LOD) đạt được với từng nguyên tố là La: 0,20ppm; Ce: 0,40ppm; Pr: 1,40ppm; Nd: 1,80ppm và Sm: 3,50ppm, tốt hơn rất so với nghiên cứu trước đây từ gần 2 đến 6 lần, tốt nhất đạt được với nguyên tố Ce (5, 7 lần).

Bảng 2: Phương trình đường chuẩn, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của các nguyên tố đất hiếm

Nguyên tố	Phương trình đường chuẩn	Hệ số tương quan (R ²)	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
La	y=0,965x+4,478	0,9994	0,20	0,50
Ce	y=0,888x+1,926	0,9992	0,40	1,5
Pr	y=0,711x+2,662	0,9991	1,4	4,5
Nd	y=0,525x+2,372	0,9994	1,8	5,0
Sm	y=0,997x-4,450	0,9996	3,5	11,5

3.2. Kết quả phân tích hàm lượng đất hiếm trong các mẫu quặng đất hiếm ở Việt Nam và các mẫu lớp phủ phosphate

* Kết quả phân tích mẫu quặng đất hiếm ở Việt Nam

Các mẫu quặng được cung cấp bởi Viện công nghệ xạ hiếm, quy trình xử lý mẫu thực hiện tương tự như đã công bố [3], kết quả phân tích trên thiết

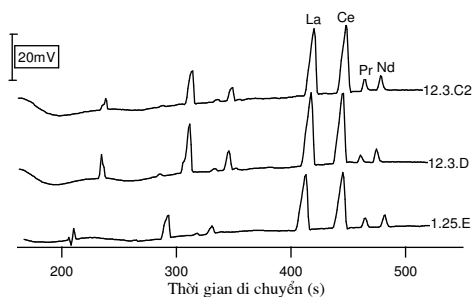
bị CE-C⁴D được đối chứng với phương pháp ICP-MS thể hiện trong bảng 3 và hình 5.

* Kết quả phân tích mẫu lớp phủ phosphate

Quy trình thí nghiệm chế tạo và xử lý mẫu lớp phủ phosphate được thực hiện trên cơ sở tham khảo tài liệu [4, 5] của mẫu phủ bởi oxit tinh khiết và mẫu quặng. Kết quả phân tích được đối chứng với phương pháp ICP-MS thể hiện trong bảng 4, 5 và hình 6.

Bảng 3. Kết quả phân tích mẫu quặng

Tên mẫu	Nguyên tố	Hàm lượng (%w/w)		Sai số (%)
		CE-C ⁴ D	ICP-MS	
12.3.C2	La	13,34±0,09	14,04±0,08	4,98
	Ce	14,28±0,08	15,02±0,08	4,93
	Pr	1,38±0,01	1,41±0,01	2,12
	Nd	3,40±0,04	3,54±0,02	3,95
12.3.D	La	11,68±0,07	11,92±0,06	2,01
	Ce	13,25±0,09	13,76±0,06	3,71
	Pr	0,99±0,01	1,01±0,01	1,98
	Nd	2,42±0,02	2,51±0,01	3,59
12.5.E	La	9,43±0,06	9,53±0,01	1,05
	Ce	13,76±0,08	14,17±0,07	2,89
	Pr	1,00±0,02	1,03±0,01	2,91
	Nd	2,58±0,03	2,59±0,02	0,37



Hình 5. Điện di đồ phân tích các NTĐH trong các mẫu quặng khác nhau.

Trên cơ sở xác định hàm lượng của các NTĐH trong mẫu quặng và mẫu phủ, sơ bộ có thể nhận thấy hàm lượng và tỉ lệ bám dính của Ce luôn cao hơn so với các nguyên tố còn lại. Ngoài việc nâng cao được độ nhạy gần 2-6 lần, sai số phân tích cũng nhỏ hơn so với các nghiên cứu trước đây (<5% so với mẫu quặng và <10%

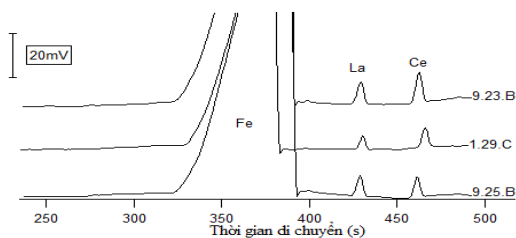
so với mẫu phủ) trên cơ sở so sánh kết quả phân tích bằng phương pháp CE-C⁴D với phương pháp đối chứng ICP-MS.

Bảng 4. Kết quả phân tích lớp phủ oxit tinh khiết

Mẫu lớp phủ	Nguyên tố	Hàm lượng (µg/cm ²)		Sai số (%)
		CE-C ⁴ D	ICP-MS	
Mẫu 1	La	82,2±4,3	85,5±3,2	3,86
	Ce	96,5±5,1	94,2±4,5	2,44
	Pr	58,1±2,3	57,1±0,3	1,75
Mẫu 2	Nd	80,8±2,7	76,7±0,7	5,35
	La	33,1±2,2	31,3±2,0	5,75
	Ce	72,9±2,1	68,8±3,7	5,96
	Pr	43,6±2,5	42,2±0,3	3,32
	Nd	58,4±1,6	57,8±0,4	1,04

Bảng 5. Kết quả phân tích lớp phủ của mẫu quặng

Mẫu lớp phủ	Nguyên tố	Hàm lượng (µg/cm ²)		Sai số (%)
		CE-C ⁴ D	ICP-MS	
1.29.C	La	32,2±1,2	31,8±0,6	1,26
	Ce	42,8±1,4	43,1±1,6	0,7
9.23.B	La	44,1±2,3	47,6±2,7	7,35
	Ce	70,2±2,1	77,3±3,8	9,18
9.25.B	La	17,3±1,3	16,6±0,2	4,22
	Ce	24,3±1,4	24,6±0,3	1,2



Hình 6. Điện di đồ phân tích các nguyên tố đất hiếm trong mẫu lớp phủ.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã thành công trong việc xây dựng quy trình phân tích đồng thời năm nguyên tố đất hiếm gồm La, Ce, Pr, Nd, Sm bằng phương pháp CE-C⁴D cho các kết quả rất khả quan với các giá trị LOD tương ứng là 0,2ppm; 0,4ppm; 1,4ppm; 1,8ppm và 3,5ppm, phù hợp cho các đối tượng mẫu thực tế. Kết quả phân tích một số mẫu quặng và phủ và được đối chứng với phương pháp ICP-MS cho thấy phương pháp CE-C⁴D hoàn toàn phù hợp và đáng tin cậy trong việc phân tích năm NTĐH trong mẫu lớp phủ phosphate và có thể mở rộng với các đối tượng mẫu khác nhau.

Tài liệu tham khảo

[1] Nguyễn Thị Thanh Bình và cộng sự (2015), Nghiên cứu điều kiện tách và xác định các NTĐH nhóm nhẹ

- bằng phương pháp CE-C⁴D, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học tập 20, số 3, trang 7-13.
- [2] К.Б.ЯЦИМИРСКИЙ, Р.А.КОСМРОМИНА, З.А.ЩЕКА, Е.Е.КАРИСС, Н.К.ДАВИНЕНКО, В.И.ЕРМОЛЕНКО (1966), ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, Страница 199.
- [3] Thi Anh Huong Nguyen et. al. (2016), Simultaneous determination of rare earth elements in ore and anti-corrosion coating samples using a portable capillary electrophoresis instrument with contactless conductivity detection Journal of Chromatography A, vol.1457, page 151-158.
- [4] International Standard ISO 9717:1990(E) (1990), Metallic and other inorganic coatings, Technical Committee ISO/TC 107.
- [5] Tiêu chuẩn nhà nước (2008), TCVN 1765-75: Thép cacbon, kết cấu thông thường, mác thép và yêu cầu kỹ thuật, Bộ Khoa học và Công nghệ.

Sensitivity Enhancement of Capillary Electrophoresis Using Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection (CE-C⁴D) Method for the Determination of Rare Earth Elements

Le Duc Dung¹, Pham Cong Hieu¹, Nguyen Thi Thanh Binh², Cao Van Hoang²,
Nguyen Van Ri¹, Nguyen Thi Anh Huong¹

¹Faculty of Chemistry, VNU University of Science

²Faculty of Chemistry, Quy Nhon University

Abstract: The sensitivity of the CE-C⁴D to detect the five rare earth elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm) was improved by optimizing separation conditions such as background electrolyte (BGE) composition, sample injection time...etc. The obtain results showed that the sensitivity of the method was improved from 2 to 6 times than that of former studies. Optimized analytical parameters are: fused silica capillary: 25 μ m I.D.; background electrolyte (BGE): 20 mM Histidine/Acetic acid pH 3.9, 10 mM HIBA, 5% ACN; separation voltage: 20kV; and hydrodynamic injection: 80s. The limit of detections were of 0.2ppm, 0.4ppm, 1.4ppm, 1.8ppm, and 3.5ppm for La, Ce, Pr, Nd, and Sm, respectively. In addition, the results are in good agreement with the confirmation using conductively coupled plasma mass spectrometry - ICP MS (less than 10% difference).

Keywords: Rare earth elements, Sensitivity enhancement, CE-C⁴D.