

TCVN :2025

Xuất bản lần 1

DỰ THẢO

**ĐẤT ĐÁ QUẶNG –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG BERILI, LITI –
PHƯƠNG PHÁP KHỐI PHỖ PLASMA CẢM ỨNG
(ICP – MS)**

Soils, rocks ores –

*Determination of beryllium, lithium elements content –
Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*

Lời nói đầu

TCVN :2025 do Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam biên soạn, Bộ Nông nghiệp và Môi trường đề nghị, Ủy ban Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Đất đá quặng - Xác định hàm lượng berili, liti - Phương pháp khối phổ cảm ứng ICP – MS

*Soils, rocks ores – Determination of beryllium, lithium elements content
– Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP – MS)*

CẢNH BÁO - Khi áp dụng tiêu chuẩn này có thể liên quan đến các vật liệu, thiết bị và các thao tác gây nguy hiểm. Tiêu chuẩn này không đưa ra được hết tất cả các vấn đề an toàn liên quan đến việc sử dụng chúng. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải tự thiết lập các thao tác an toàn thích hợp và xác định khả năng áp dụng hoặc các giới hạn qui định trước khi sử dụng tiêu chuẩn

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS) xác định hàm lượng berili, liti trong mẫu đất, đá quặng có hàm lượng từ 1 µg/g trở lên.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

TCVN 7153 (ISO 1042), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Bình định mức.*

TCVN 9924:2013, *Đất, đá quặng – Quy trình gia công mẫu sử dụng cho các phương pháp phân tích hóa học, hóa lý, ronghen, nhiệt.*

3 Nguyên tắc

Mẫu được phân hủy bằng hỗn hợp axit HNO₃, HClO₄ và loại bỏ silic có trong mẫu bằng HF. Mẫu được hòa tan bằng HNO₃ nồng độ 2 %, các nguyên tố trong mẫu được chuyển về dung dịch dạng muối nitrat. Mẫu đưa vào thiết bị ICP-MS vào bằng cách phun sương khí nén. Khi năng lượng truyền

từ plasma vào dòng mẫu, nguyên tố cần xác định sẽ bị chuyển thành trạng thái hơi, bị nguyên tử hóa và ion hóa. Các ion được tạo ra được tách ra khỏi plasma thông qua giao diện chân không vi sai và được phân tách dựa trên tỷ số (tỷ lệ) giữa khối lượng/điện tích (m/z) của chúng bằng máy quang phổ khối.

Sử dụng máy khối phổ tứ cực quadrupole (có hoặc không có công nghệ buồng va chạm – CCT hoặc công nghệ ngăn phản ứng động học DRC) hoặc máy khối phổ từ trường (khối phổ phân giải cao). Các ion được tách ra (dựa trên tỷ lệ khối lượng/điện tích) sẽ được phát hiện và đếm bằng một detector bộ nhân điện và hệ thống quản lý dữ liệu của máy vi tính sẽ xử lý thông tin đưa ra kết quả.

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử loại siêu tinh khiết phân tích và nước phù hợp với TCVN 4851 (ISO 3696).

4.1 Axit nitric HNO_3 $d=1,4$;

4.2 Axit nitric HNO_3 (1+1);

4.3 Axit nitric dung dịch HNO_3 2 % (theo thể tích);

4.4 Axit flohidric HF $d = 1,14$;

4.5 Axit pecloric HClO_4 $d = 1,6$;

4.6 Natri peoxit dạng bột (PA);

4.7 Khí argon $\text{Ar} \geq 99,99 \%$

4.8 Dung dịch gốc nguyên tố Be, Li dùng cho ICP-MS nồng độ mỗi nguyên tố 1000 mg/l trong axit nitric.

4.9 Dung dịch gốc pha loãng các mức nồng độ của các nguyên tố trong dung dịch gốc đa nguyên tố có thể được chọn tùy theo dạng mẫu cần phân tích.

4.10 Dung dịch tối ưu hóa

Sử dụng dung dịch tối ưu hóa để kiểm tra và tối ưu hóa trong suốt quá trình cài đặt ICP-MS. Dung dịch này được sử dụng cho mục đích hiệu chuẩn khối lượng và để chỉnh độ nhạy tối đa ở tốc độ thấp của các oxit và các ion tích điện kép. Dung dịch tối ưu hóa cần chứa các nguyên tố bao trùm toàn bộ dải khối lượng cho tốc độ cao các oxit và các ion tích điện kép. Có thể sử dụng các dung dịch do nhà sản xuất thiết bị ICP-MS khuyến cáo. Nồng độ các nguyên tố này cần được chọn để đạt được tốc độ đếm từ 10000 đến 100 000.

5 Thiết bị, dụng cụ

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau:

5.1 Máy đo khối phổ Plasma cảm ứng (ICP-MS) (Inductively coupled plasma mass spectrometry)

Máy đo phổ khối lượng có plasma argon cảm ứng làm việc trong dải khối lượng từ 5 amu đến 240 amu.

Sử dụng các cách cài đặt thông số đối với máy đo phổ khối lượng cảm ứng cao tần phải có khả năng phân giải chiều rộng pic 1 amu ở 5 % chiều cao pic hoặc tốt hơn (độ phân giải 300). Có độ nhạy để đạt được giới hạn phát hiện như trong Bảng 2. Có hệ nạp mẫu tự động.

Thiết bị ICP-MS có nhiều hãng sản xuất và cấu hình khác nhau, có hệ thống phun với bơm nhu động xung thấp, có bộ phận kiểm soát tốc độ dòng khí phun. Các thiết bị tương tự cần chuẩn hoá máy trước khi tiến hành xác định chất phân tích. Dưới đây là các thông số thiết bị tham khảo như Bảng 1.

Bảng 1 - Các thông số của thiết bị ICP-MS (tham khảo các giá trị cài đặt)

Thông số máy	Giá trị
Công suất cao tần (RF Power)	1550 W
Độ sâu mẫu (Smpl Depth)	8,0 mm
Phân giải khối lượng	0,8
Khí mang (Carrier Gas)	1,05 L/min
Khí tạo plasma (Plasma gas)	15 L/min
Khí phụ trợ (Auxiliary gas)	0,9 L/min
Áp suất chân không (khi đo mẫu)	$1.10^{-4} - 2.10^{-3}$ Pa
Áp suất chân không (khi để máy Standby)	$1.10^{-5} - 6.10^{-4}$ Pa
Water RF/WC/IF	48 vòng/min
Tốc độ bơm mẫu	0,3 rps
Tốc độ bơm rửa	0,3 rps
Nhiệt độ nước làm mát	22 °C
Nước làm mát	2,4 L/min
Dạng phổ	Full Quant
Điểm trên pic	3
Số lần đo lặp	3 lần

5.2 Cân phân tích độ chính xác 0,0001 gam

5.3 Lò nung có điều khiển nhiệt độ đến 1000 °C ± 50 °C

5.4 Chén bạch kim dung tích 150 ml

5.5 Chén sứ dung tích 10 ml

5.6 Cốc chịu nhiệt dung tích 100 ml; 250 ml

5.7 Bình định mức phù hợp theo loại A của TCVN 7153 (ISO 1042) dung tích 50 ml; 100 ml; 250 ml

5.8 Cốc teflon dung tích 100 ml

5.9 Micropipet

5.10 Bếp gia nhiệt

5.11 Giấy lọc định lượng chảy chậm $\Phi = 90$ mm.

5.12 Chén corundum dung tích 50 ml

6 Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị và gia công mẫu thử theo TCVN 9924:2013.

7 Cách tiến hành

7.1 Phân hủy mẫu

Cân 1 gam mẫu chính xác đến 0,0001 gam vào chén sứ (5.5), đốt ở nhiệt độ $550^{\circ}\text{C} \div 600^{\circ}\text{C}$ trong 2 h, lấy ra để nguội;

Chuyển mẫu vào chén bạch kim (5.4) hoặc cốc teflon dung tích 100 ml (5.8), thêm từ từ vào cốc chứa mẫu 5 ml HNO_3 (1+1) (4.2), 5 ml HClO_4 (4.5) và 10 ml HF (4.4). Đặt cốc lên bếp, đun nóng đến bốc khói dày đặc, tiếp tục đun nóng cho hết cạn mẫu và thoát sạch khói trắng, lấy ra để nguội.

Hòa tan bằng 25 ml HNO_3 (1+1) (4.2) đun nhẹ trên bếp, để nguội, thêm vào 50 ml nước, khuấy đều, để trong 8 h. Lọc qua giấy lọc định lượng chảy chậm (5.11) vào bình định mức 250 ml (5.7), rửa phần không tan trên giấy lọc đến hết màu vàng bằng dung dịch HNO_3 2 %, rửa lại vài lần bằng nước, thu được dung dịch. Dùng nước định mức đến 250 ml (V), lắc đều được dung dịch phân tích xác định hàm lượng Be, Li.

Hút 5 ml vào bình định mức 100 ml (5.7), thêm vào dung dịch HNO_3 2 % (4.1) đến 100 ml, lắc đều để phân tích trên máy đo phổ khối lượng ICP - MS (5.1) xác định hàm lượng các nguyên tố cần phân tích.

Mẫu trắng được làm đồng thời với mẫu phân tích.

7.2 Đo ICP-MS

7.2.1 Yêu cầu chung

Mối tương quan giữa nồng độ nguyên tố với tốc độ đếm đo được là tuyến tính trên một số bậc biên độ. Do đó, có thể sử dụng các hàm hiệu chuẩn tuyến tính. Cần định kỳ kiểm tra dải nồng độ tuyến tính của từng nguyên tố. Thiết bị ICP-MS có khả năng tổ hợp 2 detector, có dải tuyến tính kéo dài, cần định kỳ kiểm tra hệ số hiệu chuẩn chéo của hai detector.

7.2.2 Cài đặt thiết bị ICP-MS

Trước khi bắt đầu các phép đo thông thường, cần chạy quy trình cài đặt sau: Làm ấm thiết bị ICP-MS ở phương thức chạy toàn bộ tối thiểu 20 min đến 30 min. Kiểm tra độ phân giải, hiệu chuẩn, độ nhạy và độ ổn định của hệ thống sử dụng dung dịch tối ưu hóa (4.9) thích hợp. Dùng dung dịch tối ưu hóa để chỉnh thiết bị ICP-MS hàng ngày để đạt được tín hiệu ion tối đa và tốc độ oxyt thấp (ví dụ: $< 2\%$)

cũng như tốc độ thấp của các ion tích điện kép (ví dụ: < 2 %). Nếu sử dụng buồng va chạm hoặc buồng phản ứng thì tốc độ dòng khí của buồng cần được tối ưu hóa, để đảm bảo giảm được độ nhiễu của đa nguyên tử. Nếu sử dụng máy đo phổ khối lượng có độ phân giải cao, thì phải kiểm tra việc hiệu chuẩn khối lượng và độ nhạy đối với từng độ phân giải được sử dụng. Kiểm tra thời gian nạp mẫu và thời gian rửa trôi liên quan đến chiều dài của ống. Nếu nồng độ của dung dịch thử dự kiến phụ thuộc nhiều thì thời gian nạp mẫu và thời gian rửa trôi phải được kéo dài.

7.3 Các chất gây nhiễu

ICP – MS chịu tác động của một số loại chất gây nhiễu, bao gồm: đồng khối, độ nhạy phổ biến, các mảnh đa nguyên tử, ion điện tích kép, các nhiễu bộ nhớ và các nhiễu vật lý gây ra.

Trong quy trình xử lý mẫu, thành phần nền mẫu khi đưa vào buồng plasma chứa các ion gây trùng khối và các mảnh đa nguyên tử gây sai số trong phép đo, vì vậy cần lựa chọn số khối phù hợp để xác định Be, Li.

7.3.1 Các chất gây nhiễu đẳng áp

Các đồng vị phân tích được lựa chọn có nhiễu đẳng áp thấp nhất. Các chất gây nhiễu đẳng áp có thể được hiệu chỉnh, sử dụng công thức hiệu chỉnh nhiễu thông thường được bao gồm trong phần mềm của thiết bị ICP-MS. Hệ số hiệu chỉnh dựa vào phần trăm tự nhiên của các đồng vị.

7.3.2 Các chất gây nhiễu đa nguyên tử

Độ nhiễu gây ra do chất khí plasma, thuốc thử và nền mẫu có trong plasma. Số lượng các loại chất gây nhiễu này bị ảnh hưởng mạnh bởi cách cài đặt plasma của thiết bị (ví dụ như: tỷ lệ oxit), loại và lượng nền mẫu có mặt. Có thể thực hiện hiệu chỉnh bằng các hệ số toán học hoặc bằng cách đo hiệu ứng nhiễu của nguyên tố gây nhiễu. Hầu hết các chất gây nhiễu đa nguyên tử có thể được giải quyết bằng cách sử dụng máy đo phổ ICP với độ phân giải khối lượng lên đến 10 000.

Các phần mềm ICP-MS hiện đại như có thể áp dụng các công thức hiệu chỉnh tự động dựa trên các chế độ đo va chạm hoặc phản ứng được sử dụng (He, H₂, NH₃...).

7.4 Xây dựng đường chuẩn và dung dịch thử để đo ICP-MS

Từ dung dịch có nồng độ 1000 mg/l, dùng pipet và micropipet (5.9) hút dung dịch vào bình định mức 100 ml có nền axit HNO₃ 2 % để có dung dịch có nồng độ 10 µg/ml. Từ đó lần lượt hút các dung dịch vào bình định mức 100 ml (5.7) trong nền axit HNO₃ 2 % (4.1) để có các nồng độ tương ứng là 0 µg/l; 1 µg/l; 5 µg/l; 10 µg/l; 100 µg/l; 250 µg/l; 500 µg/l; 1000 µg/l. Thêm chuẩn nội (4.6) sau định mức nồng độ 10 µg/l theo Bảng 3.

Đo dung dịch mẫu trắng (4.10) và sau đó đo dung dịch đường chuẩn. Tính hàm hiệu chuẩn theo hướng dẫn sử dụng thiết bị. nếu cần, cần tính đến các tỷ lệ đồng vị khác nhau giữa các dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch thử.

7.3.3 Đo mẫu

Sau khi hiệu chuẩn thiết bị, cần phân tích dung dịch thử. Lấy lần lượt các dung dịch mẫu phân tích vào ống đo của bộ lấy mẫu tự động (AS – Auto sampler), để ống đo vào khay đo mẫu tự động như sau: mẫu trắng, mẫu chuẩn, mẫu phân tích.

Mẫu được tự động đo lần lượt mẫu trắng, mẫu chuẩn, mẫu phân tích. Mẫu chuẩn để làm mẫu đối chứng, kiểm tra độ thu hồi trong giới hạn kiểm soát. Mẫu trắng để kiểm tra nền mẫu trong quá trình phân hủy. Trong quá trình đo, đo lặp lại trong khoảng thời gian thích hợp (5 mẫu hoặc 10 mẫu) mẫu trắng và một dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ chất phân tích phù hợp với nồng độ chất phân tích trong mẫu để kiểm tra, dao động của dung dịch hiệu chuẩn trong khoảng $\pm 10\%$ giữa 2 lần đo.

Từ đường chuẩn khi đo mẫu sẽ xác định được nồng độ chất cần phân tích (C).

8 Tính kết quả

8.1 Tính hàm lượng nguyên tố

Hàm lượng nguyên tố được tính theo công thức

$$M (\mu\text{g/g}) = \frac{(C-C_0) \times V \times F}{G \times 1000}$$

Trong đó:

C: Nồng độ nguyên tố trong dung dịch đo, tính bằng microgam trên lít ($\mu\text{g/l}$);

C₀: Nồng độ nguyên tố trong dung dịch mẫu trắng, tính bằng microgam trên lít ($\mu\text{g/l}$);

G: Khối lượng mẫu đem phân hủy, tính bằng gam (g);

V: Thể tích định mức dung dịch phân hủy, ml;

F: Hệ số pha loãng của dung dịch mẫu

M: Hàm lượng nguyên tố cần phân tích, $\mu\text{g/g}$.

8.2 Sai số phân tích

8.2.1 Độ lặp lại (phân tích song song)

Sai lệch tương đối giữa hai kết quả thử độc lập, riêng rẽ, thu được khi sử dụng cùng phương pháp, tiến hành trên mẫu thử giống hệt nhau, trong một phòng thử nghiệm, do một người thực hiện sử dụng cùng thiết bị, trong một khoảng thời gian ngắn, không quá các giới hạn d trong Bảng 4.

10.3. Độ tái lập (phân tích đối song)

Sai lệch tương đối giữa hai kết quả thử riêng rẽ, thu được khi sử dụng cùng phương pháp, tiến hành thử trên mẫu thử hệt nhau, trong các phòng thử nghiệm khác nhau, do các người khác nhau thực hiện, sử dụng các thiết bị khác nhau, giới hạn D trong Bảng 4

**Bảng 4 – Độ lệch tương đối phân tích song song và phân tích đối song
đối với Be, Li trong mẫu đất đá quặng**

TT	Dải hàm lượng (µg/g)	d, µg/g	D, µg/g
	Từ 1 đến nhỏ hơn 5	17	20
	Từ 5 đến nhỏ hơn 10	15	17
	Từ 10 đến nhỏ hơn 20	12	15
	Từ 20 đến nhỏ hơn 50	10	12
	Từ 50 đến nhỏ hơn 100	7	10

9 Báo cáo kết quả thử nghiệm

Báo cáo kết quả thử nghiệm bao gồm các thông tin sau:

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Nhận dạng mẫu thử;
- Tên và địa chỉ phòng thử nghiệm;
- Ngày tiến hành thử nghiệm;
- Kết quả thử nghiệm, kết quả được lấy giá trị sau dấu phẩy 2 chữ số;
- Mọi thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là tùy chọn và các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm.

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] QTPT 03/XH:2015 Đất, đá quặng – Phương pháp xác định hàm lượng đa nguyên tố trên hệ thiết bị Agilent 7700x ICP – MS.
