

**XÁC ĐỊNH CLORUA TRONG NƯỚC RỬA NGUYÊN LIỆU BARI CROMAT
DÙNG CHO CHẾ TẠO THUỐC HỎA THUẬT BẰNG PHƯƠNG PHÁP
TRẮC QUANG TRONG MÔI TRƯỜNG MIXEN**

Đến toà soạn 11 – 2 – 2015

Hoàng Minh Hải, Phạm Thị Ngọc Mai

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

SUMMARY

**DETERMINATION OF CHLORIDE IN SEWAGE OF
BARIUM CHROMATE USED FOR MANUFACTURING PYROTECHNIC
COMPOSITION BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD IN MICELLAR MEDIA**

In this work, we have developed a method for colorimetric determination of chloride in water samples using diphenylcarbazone in micellar media. The optimal conditions for the determination have been investigated: maximum absorption at wavelength of 530 nm, pH = 3, optimal concentration of reagents: SDS 0,1%:DPC; 0,4 g/L: Hg^{2+} 0,0002N as 1/12/20 (corresponding to the ratio of Hg^{2+} : DPC = 1/10). The linear range of chloride determine is from 0.2 to 1.6 mg/l. The limit of detection and limit of quantitation were 0.015 mg/l and 0.051 mg/l, respectively. The method has small error and small coefficient of variation and was successfully applied for determination of chloride in sewage of barium chromate. It can be concluded that it is able to use this method for chloride determination in other materials used for manufacturing pyrotechnic composition in Industry of Defense.

Keywords: *chloride, sewage of barium chromate, adsorption, colorimetric determination*

1. MỞ ĐẦU

Bari cromat là một thành phần quan trọng dùng để chế tạo thuốc hỏa thuật, đặc biệt là các loại thuốc cháy chậm sử dụng cho chế tạo các loại kíp nổ vì sai dùng trong khai thác khoáng sản và xây dựng các công trình giao thông, thủy điện. Bari cromat đóng vai trò là chất oxy hóa dùng để điều chỉnh tốc độ cháy của các hỗn hợp thuốc hỏa thuật.

Bari cromat được điều chế từ bari clorua nên có chứa clorua, nếu hàm lượng clorua vượt quá quy định sẽ có ảnh hưởng rất lớn đến tính năng của thuốc hỏa thuật, vì vậy cần phải loại bỏ clorua bằng phương pháp rửa và việc xác định chính xác nồng độ clorua có trong nước rửa nguyên liệu bari cromat là yêu cầu rất quan trọng, theo yêu

cầu của Tiêu chuẩn nguyên vật liệu nồng độ clorua $\leq 2 \text{ mg/l}$ [1,3].

Các phương pháp xác định clorua đã được nghiên cứu và phát triển qua nhiều năm nhằm cải thiện độ nhạy và tính chọn lọc bao gồm các phương pháp chuẩn độ, các phương pháp hiện đại như các phương pháp quang học, phương pháp điện thế sử dụng điện cực chọn lọc clorua, phương pháp sắc ký ...v.v.

Một trong các phương pháp hay được sử dụng là phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS để xác định nồng độ clorua trong nước sinh hoạt, nước khoáng, nước ngầm [4] và xác định clorua trong các mẫu sinh hóa [5], tuy nhiên thường phải kết hợp với việc sử dụng dung môi chiết để làm tăng độ nhạy. Trong công trình nghiên cứu này, nhằm phân tích định lượng clorua trong nước rửa nguyên liệu bari cromat chúng tôi lựa chọn phương pháp đo quang với thuốc thử diphenylcarbazone trong môi trường các chất hoạt động bề mặt- mixen SDS. Việc sử dụng môi trường mixen giúp tránh quá trình chiết trong dung môi hữu cơ nhưng vẫn đảm bảo độ tan tốt của thuốc thử và phức tạo thành từ đó nâng cao được độ nhạy của phương pháp.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị

- Máy quang hấp thụ phân tử UV-VIS 1601 Spectrophotometric PC SHIMAZU, Nhật Bản.
- Máy đo pH: HI 2215 pH/ORP Meter của HANNA.
- Cân phân tích SCIENTECH có độ chính xác $\pm 0,0001\text{g}$.
- Máy đo pH/ION 3400i có khoảng đo từ -199,99 đến +199,99 mV.

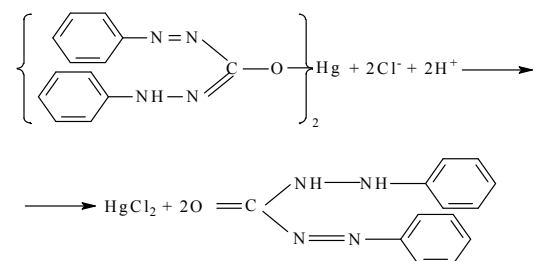
- Máy cất nước 2 lần; tủ sấy...v.v.

2.2. Hóa chất

- Dung dịch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-4}M trong 5mM HNO_3 (Trung Quốc)
- Thuốc thử diphenylcarbazone (DPC – Trung Quốc)
- Natri dodecyl sunphat (SDS – Trung Quốc)
- Xetyl trimetyl amoni brom (CTAB – Trung Quốc)
- Polysobat (TWEEN 80 – Trung Quốc)
- Dung dịch clorua tiêu chuẩn 25 ppm; 250 ppm pha từ KCl (Merck - Đức)
- Dung dịch KCl 0,01 mol/l theo tiêu chuẩn DIN 38404 hoặc ISO 7888 dùng để hiệu chỉnh đầu đo độ dẫn điện LR 325/01 (Đức).
- Dung dịch NaNO_3 0,5M (Đức)

2.3. Quy trình phân tích

Phương pháp đo quang: Phương pháp được thực hiện dựa trên cơ sở đo phổ hấp thụ quang phân tử UV-VIS của phức thủy ngân (II)-DPC và phản ứng phân ly phức thủy ngân (II)-DPC với ion clorua [2].



Lấy vào bình định mức cỡ 25 ml các hoá chất như sau: Hg^{2+} 10^{-4}M (10 ml); DPC 0,4 g/l (6 ml) và SDS 0,1% (0,5 ml). Thêm tiếp các dung dịch mẫu thực với thể tích biến đổi từ 4 ml đến 8 ml, định mức đến vạch bằng nước cất 2 lần. Đo độ hấp thụ quang của phức thủy ngân (II)-DPC trong môi trường mixen (SDS) ở bước sóng 530 nm.

Phương pháp điện thế sử dụng điện cực chọn lọc ion clorua: Tiến hành đo điện thế của nước rửa nguyên liệu bari cromat bằng máy đo pH/ION 3400i sử dụng điện cực chọn lọc ion Cl⁻ 800 DIN Chloride (PN#106661) và điện cực so sánh: ELY/BR/503 (Ag/AgCl), xác định nồng độ clorua trong nước rửa thông qua giá trị điện thế của dung dịch. Dùng dung dịch NaNO₃ 0,5M để điều chỉnh và duy trì lực ion.

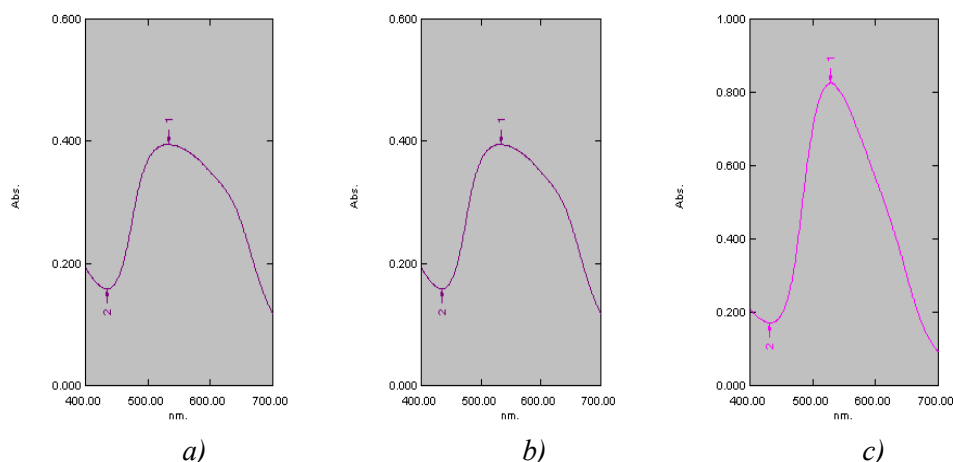
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tối ưu hóa điều kiện xác định clorua bằng phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV-VIS trong môi trường mixen

3.1.1. Khảo sát phổ hấp thụ của phức thủy ngân (II) – DPC trong môi trường các chất hoạt động bề mặt

Thuốc thử DPC tạo với ion Hg(II) phức màu tím kém tan trong nước và thường phải chiết trong dung môi hữu cơ. Để tăng khả

năng hòa tan của phức mà không cần dùng phương pháp chiết trong dung môi hữu cơ có tính độc hại, có thể sử dụng các chất hoạt động bề mặt kết hợp với phức tạo thành mixen tan tốt trong môi trường nước. Tiến hành khảo sát phổ hấp thụ quang của phức thủy ngân (II) – diphenylcarbazone trong môi trường có các chất CHĐBM khác nhau bao gồm: SDS (CHĐBM anion), CTAB (CHĐBM cation), TWEEN 80 (CHĐBM trung tính) trong vùng bước sóng từ 400 nm đến 700 nm. Kết quả được biểu diễn trong Hình 1 cho thấy, CTAB ngăn cản sự tạo thành của phức thủy ngân (II)–DPC, còn TWEEN 80 không làm tăng khả năng hoà tan của phức trong nước. Chỉ có SDS làm tăng khả năng hoà tan của phức và làm tăng độ hấp thụ quang của phức thủy ngân (II)–DPC vì vậy sẽ được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



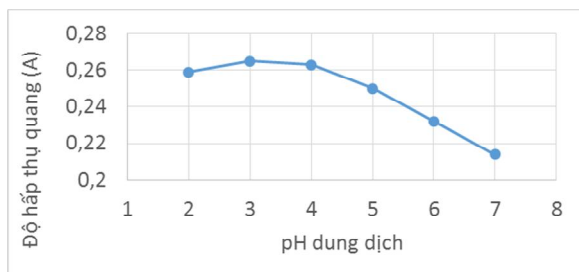
Hình 1: Phổ hấp thụ của phức thủy ngân (II) – DPC trong các môi trường: a) ng có CHĐBM; b) Phổ TWEEN 80. c) SDS.

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự tạo phức

Giá trị pH môi trường có ảnh hưởng quan trọng đến khả năng hình thành phức và độ

bền của phức. Trên Hình 2 biểu diễn sự ảnh hưởng của pH trong khoảng pH từ 2 đến 7 đến độ hấp thụ quang của phức chất. Trong môi trường kiềm Hg²⁺ dễ bị thủy phân và

trong thực tế nghiên cứu cho thấy ở $\text{pH} < 2$ không tồn tại phức $\text{Hg(II)} - \text{DPC}$. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy, khi pH tăng từ 2 đến 4, độ hấp thụ quang có xu hướng tăng do khi đó cân bằng tạo phức chuyển dịch về phía tạo thành phức bền, tuy nhiên khi pH



Hình 2: Ảnh hưởng của pH đến độ hấp thụ quang của phức thủy ngân (II)-DPC

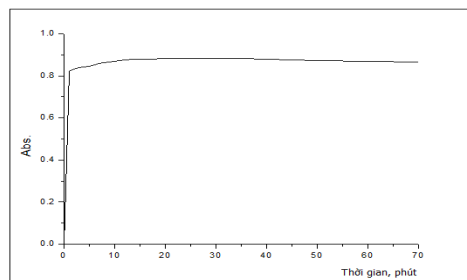
3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ SDS đến sự tạo phức

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ SDS cho thấy khi tăng nồng độ SDS, độ hấp thụ quang tăng do khi đó nồng độ các mixen và nồng độ phức thủy ngân (II) – DPC được tạo thành trên các mixen cũng tăng lên. Tuy nhiên, nồng độ SDS tăng tạo bọt trong dung dịch và gây ảnh hưởng làm giảm độ hấp thụ quang. Trong khoảng thể tích SDS 0,1% từ 0,3 đến 0,8 ml độ hấp thụ quang không thay đổi nhiều và đạt cực đại khi thể tích SDS 0,1% là 0,5 ml. Vì vậy tỷ lệ thể tích SDS 0,1%/DPC 0,4 g/l là 1/12 được lựa chọn làm tỉ lệ tối ưu cho qui trình đo.

3.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ thuốc thử DPC đến sự tạo phức

Khi tăng thể tích dung dịch DPC 0,4g /L từ 2 đến 5 mL, độ hấp thụ quang của phức $\text{Hg(II)}-\text{DPC}$ tăng, không thay đổi nhiều trong khoảng thể tích DPC từ 5 đến 7 ml sau đó giảm khi tiếp tục tăng thể tích DPC lên quá 7 mL. Khi nồng độ DPC tăng, cân bằng phản ứng có xu hướng dịch chuyển về

tiếp tục tăng Hg^{2+} bị thủy phân dẫn đến làm giảm nồng độ phức và độ hấp thụ quang. Trong khoảng pH từ 2 đến 4, độ hấp thụ quang lớn nhất và không thay đổi nhiều, vì vậy chúng tôi chọn giá trị $\text{pH} \approx 3$ cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 3: Đồ thị khảo sát độ bền của phức thủy ngân (II) – DPC theo thời gian

phía tạo phức $\text{Hg(II)} - \text{DPC}$ dẫn đến sự tăng độ hấp thụ quang. Tuy nhiên, do DPC cũng là hợp chất có màu, nên khi nồng độ DPC tăng quá mức sẽ gây ảnh hưởng đến độ hấp thụ quang của phức thủy ngân (II) – DPC và trong trường hợp cụ thể này là làm giảm độ hấp thụ quang. Vì vậy chọn tỷ lệ thể tích SDS 0,1%:DPC 0,4 g/L: Hg^{2+} là 1/12/20 (tương ứng với tỷ lệ số mol Hg^{2+} :DPC = 1:10) cho các khảo sát tiếp theo.

3.1.5. Khảo sát ảnh hưởng thời gian đến độ bền của phức thủy ngân (II) – DPC

Tại $\text{pH} = 3$ và nhiệt độ phòng, tốc độ hình thành phức thủy ngân (II) – diphenylcarbazone trong môi trường mixen SDS khá nhanh. Kết quả khảo sát thời gian hình thành phức màu được cho trong Hình 3. Từ kết quả khảo sát nhận thấy trong thời gian khảo sát khoảng 70 phút, độ hấp thụ quang của phức rất ổn định, phức tương đối bền và ổn định nhất trong khoảng thời gian từ 15 đến 40 phút.

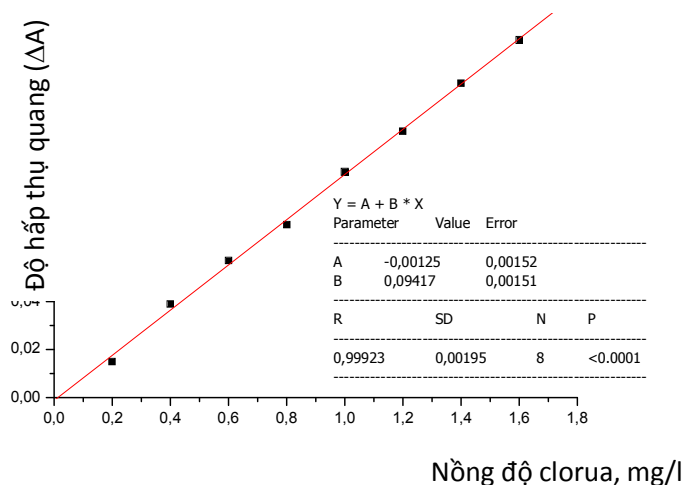
3.1.6. Khảo sát ảnh hưởng của các ion

Trong nước rửa nguyên liệu bari cromat, ngoài clorua còn có các anion và cation khác có thể có mặt ở dạng hòa tan trong dung dịch như: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} và K^+ , Ba^{2+} , Fe^{2+} . Dung dịch nước rửa nguyên liệu bari cromat chỉ có hàm lượng Cl^- , K^+ , Ba^{2+} tương đối lớn, có thể đến vài chục mg/l, còn các ion khác chỉ tồn tại ở lượng vết. Để phép đo được chính xác, tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các ion này với dung dịch clorua có nồng độ 1 mg/l. Kết quả khảo sát cho thấy trong số các anion, SO_4^{2-} có ảnh hưởng lớn nhất đến độ hấp thụ quang, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và CrO_4^{2-} ít ảnh hưởng đến độ hấp thụ quang của dung dịch khảo sát. Tuy nhiên hàm lượng SO_4^{2-} trong nguyên liệu tổng hợp bari cromat tương đối thấp ($\leq 0,02\%$), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và CrO_4^{2-} không làm phức thủy ngân (II)–DPC bị phân ly mà chỉ ảnh hưởng đến màu sắc của dung dịch khi

lượng đủ lớn. Trong số các cation, chỉ có Fe^{2+} có ảnh hưởng lớn nhất đến độ hấp thụ quang của dung dịch khảo sát, Ba^{2+} có ảnh hưởng không đáng kể và K^+ hầu như không gây ảnh hưởng. Có thể giảm ảnh hưởng của Fe^{2+} đến độ hấp thụ quang bằng cách tiến hành phản ứng tạo phức thủy ngân (II) – diphenylcarbazone trong môi trường axit ở $\text{pH} \approx 3$. Mặt khác hàm lượng Fe^{2+} có mặt trong nguyên liệu với hàm lượng $\leq 0,001\%$ nên có thể coi như không ảnh hưởng.

3.2. Đánh giá phương pháp xác định clorua bằng phương pháp phổ hấp thụ quang phân tử UV-VIS trong môi trường mixen SDS

Tiến hành khảo sát khoảng tuyến tính xây dựng đường chuẩn xác định clorua trong khoảng nồng độ clorua từ 0,2 đến 1,8 mg/l thu được kết quả như sau:



Hình 4: Đồ thị đường chuẩn xác định hàm lượng clorua

- Khoảng tuyến tính: 0,2 đến 1,6 ppm.
- Phương trình hồi quy đầy đủ có dạng như sau:

$$y = (-0,00125 \pm 0,00152) + (0,09417 \pm 0,00151)x$$

- Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng: $\text{LOD} = 0,015 \text{ mg/l}$; $\text{LOQ} = 0,051 \text{ mg/l}$

3.3. Ứng dụng phân tích mẫu thật

Lấy ngẫu nhiên mẫu nước rửa bari cromat của mẻ nguyên liệu từ lần 20 đến lần 27 để

tiến hành xác định hàm lượng clorua. Xác định clorua bằng phương pháp đo quang như sau: Lấy vào bình định mức cỡ 25 ml các hoá chất: Hg^{2+} 10^{-4}M (10 ml); DPC 0,4 g/l (6 ml) và SDS 0,1% (0,5 ml). Thêm tiếp các dung dịch mẫu thực với thể tích biến đổi từ 4 ml đến 8 ml, định mức đến vạch bằng nước cất 2 lần. Để phức ổn định

với thời gian 15 phút, sau đó đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 530 nm. Hàm lượng clorua trong các mẫu này cũng được phân tích đối chứng bằng phương pháp điện thế sử dụng điện cực chọn lọc ion clorua 800 DIN Chloride (PN#106661) thông qua giá trị điện thế của dung dịch.

Bảng 3: Kết quả đánh giá 2 phương pháp xác định clorua.

TT	Mẫu nước rửa	PP Đo quang	PP Điện cực chọn lọc ion
1	Lần 20	$2,09 \pm 0,06$	$2,12 \pm 0,04$
2	Lần 21	$1,90 \pm 0,04$	$1,82 \pm 0,04$
3	Lần 22	$1,75 \pm 0,03$	$1,78 \pm 0,04$
4	Lần 23	$1,68 \pm 0,04$	$1,71 \pm 0,05$
5	Lần 24	$1,58 \pm 0,05$	$1,62 \pm 0,04$
6	Lần 25	$1,48 \pm 0,03$	$1,55 \pm 0,04$
7	Lần 26	$1,41 \pm 0,03$	$1,39 \pm 0,04$
8	Lần 27	$1,35 \pm 0,01$	$1,30 \pm 0,05$

Dựa vào các kết quả nghiên cứu trên, dùng chuẩn t để so sánh giá trị trung bình của hai phương pháp cho thấy với độ tin cậy thống kê 95% hai phương pháp có kết quả tương tự nhau. Như vậy, đối với mẫu nước rửa nguyên liệu bari comat chọn tiến hành khảo sát, nước rửa từ lần thứ 21 nồng độ clorua đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn phân tích là ≤ 2 mg/l.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu thu được chứng tỏ khả năng ứng dụng phương pháp hấp thụ quang phân tử của phức thủy ngân (II)-DPC trong môi trường mixen SDS để xác định clorua. Phương pháp có thể ứng dụng phân tích nồng độ clorua các mẫu nước rửa nguyên liệu bari cromat. Công trình nghiên cứu góp phần vào việc mở rộng các phương pháp xác định clorua trong các lĩnh vực khác nhau, ứng dụng hiệu quả vào thực tiễn, đặc biệt là cho các lĩnh vực sản xuất các sản phẩm hóa thuật dùng trong Công nghiệp Quốc phòng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Vũ Thăng Long (2003), *Lý thuyết chung về hóa cụ*, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng - Bộ QP
2. A.K.Babko and A.T.Pilipenko (1976), *Photometric analysis method of determining non-metal*, Mir publishers Moscow, pp. 328-329.
3. B.J.Kosanke et al (2004), "Pyrotechnic Chemistry, Pyrotechnic reference series", *Journal of Pyrotechnics*, 4, p. 30
4. J. van Staden and Tlowana, S. (2001), "Spectrophotometric determination of chloride in mineral and drinking waters using sequential injection analysis", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 371(3), pp. 396-399.
5. Katshuhiko Yokoi (2001), "Colorimetric Determination of Chloride in Biological Samples by Using Mercuric Nitrate and Diphenylcarbazone", *Biological Trace Element Research*. 85, pp. 87-94.