



CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

QUẶNG CHỨA CÁC NGUYÊN TỐ PHÓNG XẠ VÀ ĐẤT HIỂM

PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG
CÁC ĐẤT HIỂM OXIT

TCVN 3979 — 84

Hà nội — 1986

Cơ quan biên soạn:

Viện Hóa học – Viện Khoa học Việt nam

Cơ quan đề nghị ban hành:

Viện Khoa học Việt Nam

Cơ quan trình duyệt:

Tổng cục Tiêu chuẩn – Đo lường – Chất lượng
Ủy ban Khoa học và Kỹ thuật Nhà nước

Cơ quan xét duyệt và ban hành:

Ủy ban Khoa học và Kỹ thuật Nhà nước

Quyết định ban hành số : 460/QĐ Ngày 22 tháng 12 năm 1984.

QUẶNG CHỨA CÁC NGUYÊN TỐ PHÓNG XẠ VÀ ĐẤT HIẾM

Phương pháp xác định hàm lượng
các đất hiếm oxit

TCVN

3979 — 84

Руда активных и редко-
земельных элементов.

Метод определения со-
держания окисей редко-
земельных элементов

Ores of rare earth and
radio-active elements.

Method for the deter-
mination of oxide of
rare earth elements

Khuyến khích
áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích hóa học xác định hàm lượng lantan, xeri, praseodim, neodim, prometi, samari, eropi, gadolini, tecbi, diprosi, henmi, eribi, tubi, ytecbi và lutexi oxit trong quặng chứa các nguyên tố phóng xạ và đất hiếm.

1. QUY ĐỊNH CHUNG

Theo TCVN 2822 — 79.

2. NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP

Tiến hành xác định tất cả các nguyên tố đất hiếm oxit có mặt trên cơ sở kết tủa với axit oxalic. Sau đó tách từng nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion và rửa gradien nồng độ. Nhựa trao đổi ion là Dowex 50×8 và nước rửa là dung dịch amoni lactat. Cuối cùng xác định từng nguyên tố đất hiếm theo phương pháp chuẩn độ phức chất với EDTA.

3. HÓA CHẤT VÀ DỤNG CỤ

3.1. Hóa chất

Axit lactic, dung dịch 4 M: cân 200, 18 g axit lactic 90% vào bình định mức dung tích 500 ml. Định mức đến vạch bằng nước.

Dùng dung dịch natri hydroxit để kiểm tra lại nồng độ của axit lactic.

Natri-axetat, dung dịch đậm lấy 57,4 ml axit axetic 1 N và 50 ml dung dịch natri hydroxit 1M vào bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước đến vạch, lắc đều.

Amoni lactat, các dung dịch rửa :

Dung dịch I: Amoni lactat 1,55M (pH 3,65) pha theo công thức :

$$V_1 = \frac{100 \times 1,55}{C}$$

trong đó :

V_1 — thể tích axit lactic cần lấy để pha, tính bằng ml ;

C — nồng độ axit lactic ;

100 — thể tích bình định mức, tính bằng ml ;

Dùng amoni hydroxit (1:1) điều chỉnh pH đến 3,65

Dung dịch II: Amoni lactat 0,22M (pH 3,9) pha theo công thức :

$$V_2 = \frac{100 \times 0,22}{C}$$

Lấy V_2 ml dung dịch axit lactic có nồng độ C đã được xác định chính xác vào cốc 100 ml. Dùng amoni hydroxit chỉnh pH của dung dịch tới 3,9. Chuyển dung dịch vào bình định mức 100ml, thêm nước tới vạch, lắc đều.

Dung dịch III: Amoni lactat 0,135 M (pH 4,1) pha theo công thức :

$$V_3 = \frac{100 \times 0,135}{C}$$

trong đó :

V_3 — thể tích axit lactic cần lấy, tính bằng ml :

C — nồng độ axit lactic

100 — thể tích bình định mức, tính bằng ml.

Dùng amoni hydroxit điều chỉnh pH của dung dịch tới 4,1. Định mức dung dịch tới 100 ml bằng nước. Lắc đều.

Giá trị pH của các dung dịch rửa được đo trên pH mét có độ chính xác tới 0,05 đơn vị.

Các dung dịch rửa chỉ được dùng trong một tuần, sau đó phải pha dung dịch mới.

EDTA, dung dịch 0,001 M: cân chính xác 37,22 g EDTA vào bình định mức dung tích 1000 ml. Thêm nước, lắc cho tan hết và định mức tới vạch bằng nước. Hút 10 ml dung dịch thu được vào bình định mức dung tích 1000 ml. Thêm nước tới vạch, lắc đều.

Asenazo III, dung dịch 0,02% cân 0,1 g asenazo III và pha trong 100 ml nước. Dùng pipet hút 10 ml dung dịch thu được vào bình định mức 30 ml. Thêm nước tới vạch, lắc đều.

Đất hiếm nitrat, dung dịch 0,001 N;

Lấy chính xác a g đất hiếm oxit thỏa mãn công thức

$$a = \frac{M \cdot 100}{1000} \times 10^{-3},$$

trong đó M là phần tử gam đất hiếm oxit

Chuyển lượng cân vào cốc dung tích 20 ml. Thêm 2 - 3 ml axit nitric. Đun nhẹ cho tan hoàn toàn. Chuyển định lượng dung dịch vào bình định mức dung tích 100 ml. Thêm nước tới vạch mức, lắc đều.

Amoni hydroxit (0,95) và dung dịch (1 + 1);

Amoni thioxyanua, dung dịch 1M;

Amoni clorua, dung dịch 1M;

Axit clohydric (1, 19);

Axit nitric (1, 40);

Nhựa trao đổi ion Dowex 50 × 8.

3.2. Dụng cụ

Bộ tuyến nhựa;

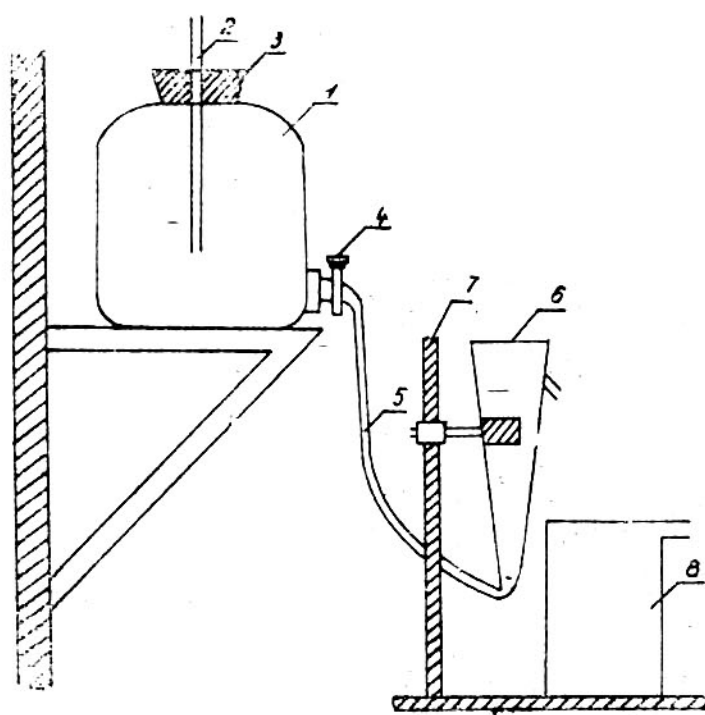
Bộ cột sắc ký;

Micropipet;

Đĩa teflon $\phi 20$ mm, sâu 3 mm;

pH - mét có độ chính xác tới 0,05 đơn vị;

Cốc nhỏ dung tích 20 - 15 ml.



SƠ ĐỒ BỘ TUYỀN NHỰA

- | | |
|---------------------------------|-------------------|
| 1. Bình chứa 2,5l | 2. Ống thủy tinh |
| 3. Nút cao su kín | 4. Khóa |
| 5. Ống dẫn nước bằng polyetylen | 6. Ống tuyền nhựa |
| 7. Giá đỡ | 8. Cốc hứng |

Hình 1

4. CÁCH TIẾN HÀNH

4.1. Tuyền nhựa

Chuyển từng phần (khoảng 3 ml) của 20 ml nhựa Dowex 50×8 vào cối mã não. Thêm nước cho ngập nhựa và nghiền thành bột nhão (khoảng 30 phút).

Chuyển nhựa đã được nghiền sang cốc 250-ml. Thêm khoảng 100 ml nước và trộn đều. Để yên 10 phút, chuyển phần huyền phù của nhựa sang cốc có dung tích 500 ml.

Nghiên tiếp phần nhựa còn lắng lại. Tiếp tục quá trình trên cho tới khi nghiên xong 20 ml nhựa, để lắng 12 giờ. Rót bỏ phần huyền phù và đưa phần nhựa lắng trong cốc đi tuyền. Trộn phần nhựa đều với nước theo tỉ lệ thể tích 1/2 và chuyển vào ống tuyền nhựa đầy tới 2/3. Mở khóa (4) sao cho nước dâng rất từ từ vào ống tuyền (6). Khi khối nhựa đã ngập nước thì điều chỉnh khóa sao cho tốc độ nước chuyển là 25 giọt/phút. Vớt bỏ những hạt nhựa quá nhỏ bị cuốn theo ra. Giữ tốc độ này cho tới khi các giọt nước rơi ra không chứa các hạt nhựa nữa. Tăng tốc độ chảy lên 40 giọt/phút. Hứng các giọt nước chảy ra có chứa các hạt nhựa trao đổi ion với kích thước hợp lý này vào cốc (8) dung tích 100 ml để dùng. Quá trình này sẽ kết thúc khi trong các giọt nước chảy ra không chứa nhựa trao đổi ion nữa. Phần nhựa trao đổi ion nằm lại trong ống tuyền có kích thước còn quá lớn, không thích hợp cho thí nghiệm được đưa đi nghiên và tuyền chọn tiếp.

Nhập các lượng nhựa có kích thước hợp lý lại với nhau. Lấy từng khối 5 ml một đưa đi tuyền lại theo quy trình đã viết trên. Các hạt nhựa hợp lý sau lần tuyền thứ hai được đưa đi xử lý để dùng.

4.2. Xử lý nhựa

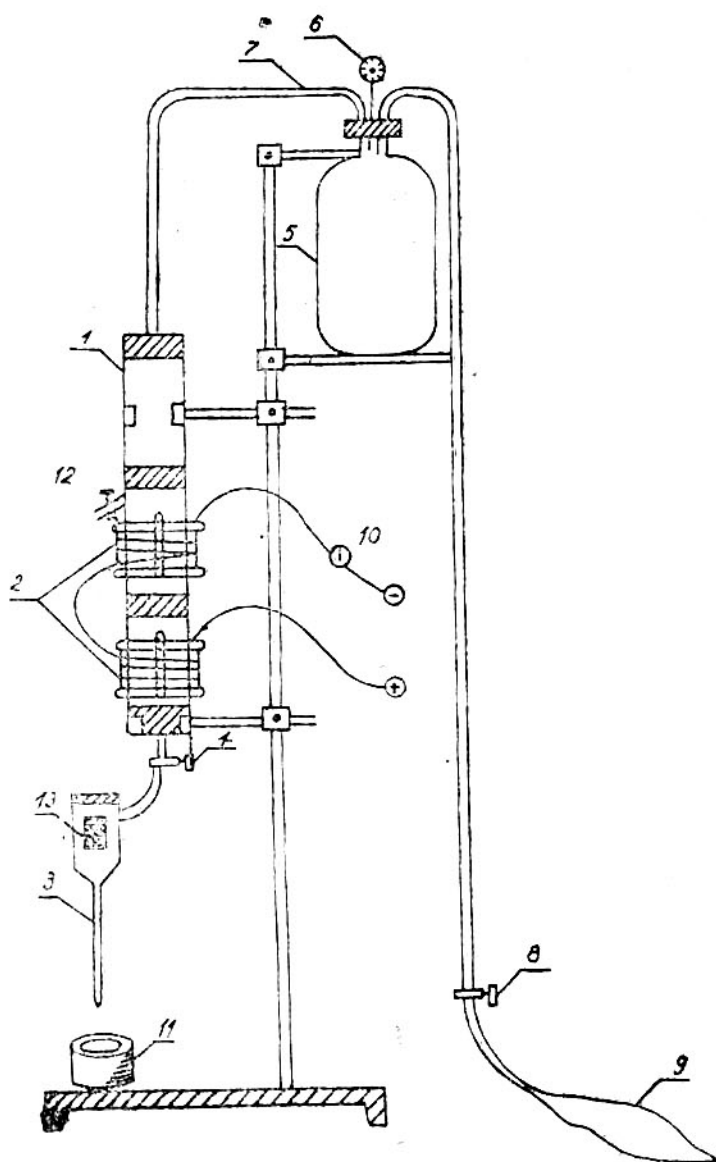
Lấy 5 ml nhựa đã tuyền vào ống nghiệm. Thêm 3 ml amoni thioxyanua 1M. Trộn đều rồi quay ly tâm. Bỏ phần nước có màu đỏ. Rửa vài lần bằng nước. Lại thêm 3 ml amoni thioxyanua và tiến hành xử lý như trên cho tới khi nước rửa ra không có màu. Dùng nước rửa nhựa cho tới khi hết thioxyanua (thử bằng dung dịch sắt III).

Thêm 3 ml axit clohidric đặc, trộn đều. Để yên 10 phút rồi quay ly tâm. Hút bỏ phần axit. Lại rửa nhựa bằng nước cho tới khi nước rửa ra có môi trường trung tính. Thêm 3 ml dung dịch amoni clorua 1M, trộn đều. Để yên 20 phút. Quay ly tâm và vớt bỏ phần dung dịch nước. Rửa sạch nhựa bằng nước. Cho 3–4 ml dung dịch lantan nitrat 10^{-3} M vào ống nhựa. Để yên khoảng 3 giờ.

4.3. Tách các đất hiếm oxit

4.3.1. Chuyển nhựa trao đổi ion đã được xử lý vào cột sắc ký (3) cho tới khi chiều cao của khối nhựa đạt 15 cm (hình 2)

Cho 5 ml dung dịch rửa I vào bầu cột. Dùng quả nén (9) tăng áp suất trong cột sắc ký sao cho dung dịch rửa chảy qua cột 1 giọt/phút. Hứng dung dịch chảy vào lũng đĩa teflon (11).



SƠ ĐỒ BỘ SẮC KÝ

1. Cột chứa dung dịch; 2. Cuộn cảm dẫn nam châm cho que khuấy
3. Cột sắc ký; 4. Khóa dung dịch K; 5. Bình chứa khí bằng nhựa
6. Đồng hồ đo áp suất $0 \div 1.5 \text{ kg/cm}^2$; 7. Ống cao su dày; 8. Khóa khí
9. Quả nén khí bằng cao su để tạo áp suất; 10. Bộ ngắt mạch tự động cho cuộn cảm; 11. Đĩa teflon; 12. Vòi chuyển dung dịch vào cột chứa; 13. Khối teflon để giảm thể tích trống

Thêm vào mỗi đĩa một giọt dung dịch asenazo III 0,02%. Nếu dung dịch chảy ra có màu xanh tức là trong dung dịch có lantan. Tiếp tục rửa nhựa bằng dung dịch rửa 1 cho tới khi nước dung dịch chảy ra không làm đổi màu của asenazo III từ hồng sang xanh nữa thì coi như đã rửa hết lantan hấp phụ. Hút bỏ phần dung dịch rửa còn lại trong cột. Thêm 2 ml nước và rửa đến sạch nhựa. Như vậy, nhựa đã được xử lý xong.

4.3.2. Chuyển một phần nhựa cao chừng 1,5 cm ở phần trên của cột đã được xử lý vào ống nghiệm 5 ml. Rửa nhựa 3 lần bằng nước cất. Hút bỏ phần nước.

Lấy một dung dịch của 15 nguyên tố đất hiếm sao cho hàm lượng của mỗi nguyên tố vào khoảng 0,1 – 0,2 ml dung dịch đất hiếm đã pha (10^{-3} M). Lắc đều và để yên ít nhất 3 giờ (cho nhựa hấp phụ xong). Quay ly tâm và vớt bỏ cẩn thận (định lượng) phần nước. Dùng pipet chuyển định lượng khối nhựa đã hấp phụ đất hiếm oxit vào cột sắc ký. Dùng áp suất đẩy bỏ lượng nước khỏi cột. Cho khối teflon (13) vào bầu cột sắc ký và khóa khóa (4) lại.

Chuyển dung dịch rửa amoni lactat III vào bầu chứa dung dịch I qua vòi (12). Dùng áp suất nén dung dịch xuống ngăn dưới (dưới bầu). Mở từ từ khóa (1) để dung dịch rửa III tràn vào đáy bầu của cột sắc ký, các ống nối và ngăn dưới cùng.

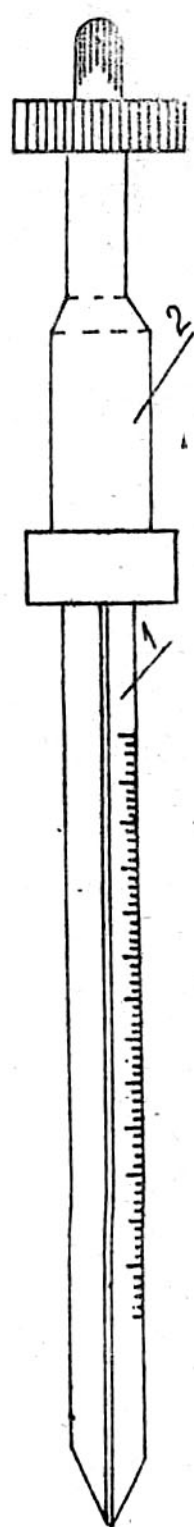
Tương tự như vậy, chuyển dung dịch rửa II vào ngăn giữa và dung dịch rửa I vào ngăn trên cùng của cột sắc ký. Khóa kín các vòi dùng để đưa dung dịch vào các ngăn. Khuấy các dung dịch rửa trong các ngăn bằng que khuấy từ. Tăng áp suất trong hệ cột sắc ký sao cho tốc độ chảy ra của các dung dịch là 1 giọt/70 giây.

Hứng từng giọt vào mỗi đĩa teflon. Thêm vào mỗi đĩa một giọt đệm pH 5,5 và một giọt dung dịch asenazo III 0,02%. Khi các giọt dung dịch chảy ra có chứa đất hiếm thì màu hồng của asenazo III chuyển sang màu tím hoặc xanh.

Chuẩn độ các dung dịch có màu tím hoặc xanh bằng dung dịch EDTA đựng trong một micropipet đặc biệt (hình 3).

Hình 3: MICROPIPET

1. Micropipet 0,1 ml đã mài nhọn đầu; 2. Phần gia công cơ khí



Cách chuẩn độ: Tay trái dùng panh giữ đĩa teflon, tay phải cầm micropipet, đầu nhọn của micropipet hướng về phía cùi tay, bàn tay nắm lấy phần kim loại (phần 2 theo hình vẽ), ngón tay cái và trỏ dùng để xoay núm điều chỉnh cho dung dịch trong micropipet dâng lên hoặc hạ xuống. Khi chuẩn, chống cùi tay phải lên bàn cho dễ thao tác. Hút dung dịch EDTA $10^{-3}M$ vào micropipet đến nấc chia độ trên cùng bằng núm điều chỉnh. Lau sạch đầu nhọn của micropipet bằng giấy lọc, nhúng đầu nhọn vào đĩa teflon có chứa dung dịch chảy ra và vừa xoay đầu nhọn của micropipet thành vòng tròn trong đĩa (để trộn đều dung dịch) vừa xoay rất chậm núm điều chỉnh để cho dung dịch EDTA từ từ chảy ra và quan sát sự đổi màu của asenazo III từ xanh hoặc tím sang hồng thì dừng lại. Ghi phần EDTA đã tiêu tốn trên micropipet cho mỗi đĩa teflon.

4.3.3. Ghi các số liệu chuẩn độ lên hệ tọa độ vuông góc. Trục tung ghi số ml EDTA tiêu tốn cho việc chuẩn độ mỗi đĩa, trục hoành là số thứ tự các đĩa teflon. Đường cong nối các điểm tọa độ sẽ là đường rửa giải. Nếu dung dịch mẫu chứa 15 nguyên tố đất hiếm (Lu, Yb, Tu, Ho, Er, Dy, Y, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce, La) thì ta thu được một hệ gồm 13 đường cong gần giống với đường cong phân bố Gauss. Đường cong rửa giải của các nguyên tố sẽ có số thứ tự như bảng sau:

Số thứ tự	Nguyên tố	Số thứ tự	Nguyên tố
1	Lu (Lutexi)	8	Gd-Eu (Gadolini-Eropi)
2	Yb (Yteebi)	9	Sm (Samanari)
3	Tu (Tulium)	10	Nd (Neodim)
4	Er (Eobi)	11	Pr (Prodeodim)
5	Ho (Honmi)	12	Ce (Ceri)
6	Dy-Y (Dyprozi-Ytri)	13	La (Lantan)
7	Tb (teebi)		

Các đường rửa giải sẽ hoàn toàn tách rời nhau (trừ Gd-Eu và Dy-Y)

Trên cơ sở các thí nghiệm song song và dựa vào số giọt ứng với các đỉnh của các đường cong, ta biết được dung dịch có chứa những nguyên tố nào.

Kết quả thí nghiệm được xem là tốt khi số giọt của các đỉnh của các thí nghiệm song song không lệch quá 2 - 3 giọt.

4.3.4. Cân khoảng 20 mg tổng số đất hiếm oxit tách từ quặng theo TCVN 2822 - 79 vào cốc dung tích 20 ml. Thêm 2 - 3 ml axít nitric, đun nhẹ cho tan. Thêm 2 ml nước và cho bay hơi đến còn khoảng 1 ml. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 25 ml và thêm nước tới vạch mức, lắc đều.

Chuyển chính xác 2 ml dung dịch mẫu vào ống nghiệm. Thêm một khối nhựa đã xử lý cao 1,5 cm. Tiến hành thí nghiệm như đã ghi ở điều 4.3.2.

Thu nhập tất cả các giọt của mỗi phần đoạn vào cốc dung tích 15 ml. Thêm 3 ml dung dịch đệm có pH 5,5. Chuẩn độ dung dịch bằng dung dịch EDTA 10^{-3} M (dùng microburet 1,0 ml có chia độ).

Số thứ tự của giọt ứng với đỉnh của đường cong sẽ là trung bình số học (trung bình cộng) của số thứ tự giọt đầu và giọt cuối của phần đoạn.

5. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ

5.1. Hàm lượng phần trăm từng loại đất hiếm oxit (X) trong tổng hàm lượng đất hiếm oxit được tính theo công thức:

$$X = \frac{V_2 \cdot V \cdot M}{a \cdot V_1} \times 10^{-3} \times 100,$$

trong đó:

a — lượng cân tổng hàm lượng đất hiếm oxit, tính bằng mg;

V — thể tích dung dịch EDTA tiêu tốn khi chuẩn độ, tính bằng ml;

V₁ — thể tích dung dịch tổng hàm lượng đất hiếm oxit đã dùng để hấp phụ, tính bằng ml.

V₂ — thể tích dung dịch tổng hàm lượng đất hiếm oxit, tính bằng ml;

M — phân tử gam đất hiếm oxit R₂O₃.

5.2. Độ chính xác của phương pháp

Hàm lượng từng đất hiếm oxit %				Độ lệch cho phép %	
		Đến	0,005		0,0015
Lớn hơn	0,005	—	0,025		0,0035
"	0,025	—	0,100		0,0050
"	0,100	—	0,400		0,0100
"	0,400	—	1,000		0,0200
"	1,000	—	2,500		0,0550
"	2,500	—	5,000		0,0500

5.3. Hàm lượng mỗi đất hiếm oxit so với khối lượng mẫu tính bằng phần trăm (X₁) theo công thức:

$$X_1 = \frac{(G_2 - G_1) \cdot V_2 \cdot M}{a \cdot V_1} \times 10^{-3} \times 100$$

trong đó: G₁ — khối lượng chén cân, tính bằng mg;

G₂ — khối lượng chén cân và tổng hàm lượng đất hiếm, tính bằng mg;

a — lượng cân tổng hàm lượng đất hiếm oxit, tính bằng mg;

V₁ — thể tích dung dịch tổng hàm lượng đất hiếm oxit đã dùng để hấp phụ, tính bằng ml;

V₂ — thể tích dung dịch tổng hàm lượng đất hiếm oxit, tính bằng ml.

M — phân tử gam đất hiếm oxit R₂O₃.