

Trần Tú Hiếu\*, Nguyễn Kim Dung, Lê Hồng Giang

## ĐỊNH DY, HO, ER TRONG QUẶNG ĐẤT HIẾM BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ ĐIỆN TỬ

### I. MỞ ĐẦU

Các nguyên tố đất hiếm (NTDH) được xếp trong cùng 1 ô trong bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev, chúng có tính chất rất giống nhau, nhưng các ion của chúng trong dung dịch lại có độ hấp thụ điện tử rất chọn lọc, tuy độ nhạy rất thấp [1]. Tính chọn lọc của phổ vẫn được giữ nguyên, nhưng độ nhạy tăng lên nhiều lần khi các ion ĐH tạo phức với các phối tử không màu [2], chẳng hạn như với EDTA [3, 4], với EDTA và ion oxalat [5].

Trong bài báo [6], chúng tôi đã sử dụng phức hỗn hợp của các NTDH thuộc phân nhóm xeri với EDTA và oxalat để định lượng các nguyên tố thuộc phân nhóm này bằng phương pháp hấp thụ điện tử. Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành khảo sát các nguyên tố ĐH thuộc phân nhóm lanthan trong hệ phức hỗn hợp với EDTA và định lượng Er, Ho, Dy trong quặng đất hiếm fergusonit ở Phú-Vĩnh Phú.

### II. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ BIỆN LUẬN KẾT QUẢ

#### 1. Khảo sát phức hỗn hợp $\text{Ln}^{3+}$ -EDTA- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ( $\text{Ln}^{3+}$ các ion ĐH)

Phương pháp nghiên cứu phức hỗn hợp các NTDH thuộc phân nhóm nặng với EDTA và oxalat cũng được tiến hành tương tự như trong [6]. Kết quả thực nghiệm cho thấy, phức hỗn hợp của các NTDH thuộc nhóm nặng xảy ra khi pH của dung dịch và có giá trị mật độ quang không quá 0,1. Để ổn định cho quá trình tạo phức, chúng tôi tiến hành tất cả các thí nghiệm ở pH 8-9, dùng urotropin để ổn định pH. Lượng EDTA, oxalat và urotropin dư không ảnh hưởng đến quá trình tạo phức cũng như tính hấp thụ quang của phức. Để đảm bảo cho các ion đất hiếm đi vào phức hoàn toàn, đồng thời không dùng dư quá nhiều thuốc thử gây lãng phí không cần thiết, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm với tỷ lệ phân tử của các cấu tử như sau tương tự như [5], mặc dù thành phần của phức hỗn hợp là 1:1:1 [7].

Chúng tôi đã tiến hành ghi phổ hấp thụ của Er, Ho và Dy ở dạng ion đơn trong môi trường nước 0,1M dạng phức  $\text{Ln}^{3+}$ -EDTA và dạng phức hỗn hợp  $\text{Ln}^{3+}$ -EDTA- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  trên máy Specord UV-41 và máy PYE-UNICAM. SP-400 với dải sóng từ 260 nm-907 nm, cuvet có 1 băng 1cm. độ phân giải E X PY = 0,1. Kết quả ghi trong bảng 1.

Các kết quả ghi trong bảng 1 cho thấy:

Các kết quả ghi được tương đối phù hợp với các kết quả của các tài liệu đã công bố. Dạng ion đơn, của phức  $\text{Ln}^{3+}$ -EDTA và của phức hỗn hợp  $\text{Ln}^{3+}$ -EDTA- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  đều giống nhau, tỷ số phổ thu được là do bản thân các ion Er, Ho, Dy.

Cường độ hấp thụ của phức hỗn hợp cao hơn rất nhiều so với phức  $\text{Ln}^{3+}$ -EDTA và của  $\text{Ln}^{3+}$ . Định hấp thụ dịch chuyển rất ít.

Đối với phức hỗn hợp: Er có hai định hấp thụ tách biệt với các định hấp thụ của các nguyên

tổ nhóm nặng khác lại vừa có hệ số tắt phân tử lớn là các đỉnh 377nm và 520 nm. Chúng tôi chọn đỉnh 520 nm để xác định Er, dùng đỉnh 377nm cũng có thể xác định được, nhưng vì đỉnh này nằm ở vùng tử ngoại gần nên khi đo trong mẫu dễ bị ảnh hưởng của nền. Họ có 2 đỉnh hấp thụ 454nm và 538 nm tách biệt với các cực đại hấp thụ của các NTDH nhóm nặng. Chúng tôi dùng đỉnh 454nm để xác định Ho vì đỉnh này có cường độ hấp thụ lớn nhất. Với Dy, chúng tôi chọn đỉnh 807nm để phân tích vì đỉnh này tách khỏi đỉnh hấp thụ của các nguyên tố nhóm nặng còn đỉnh 326nm tuy tách biệt với các nguyên tố khác cùng nhóm, song nó nằm ở vùng tử ngoại gần nên dễ bị ảnh hưởng của nền.

Bảng 1  
vị trí các dải phổ hấp thụ cực đại của Er, Ho, Dy

	Dy		Ho		Er	
	$\lambda_{max}$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$	$\epsilon$
Ion $\text{Ln}^{3+}$	325		361		364	
	350		416		379	5,41
	364		451	5,10	487	
	807	2,89	485		522	2,87
	907		537		651	
phức $\text{Ln}^{3+}$ -EDTA	325		361		366	
	351		417		378	6,87
	365		450	6,23	487	
	805	3,63	485		520	3,83
	907		538		651	
phức hỗn hợp $\text{Ln}^{3+}$ -EDTA- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	326		362		365	
	652		419		377	11,27
	366		454	13,23	487	
	807	4,01	486		520	8,69
	907		538		651	

Chúng tôi cũng đã ghi phổ hấp thụ phức hỗn hợp với các nguyên tố nhóm ytri như Tb, Yb, Tm. Các phổ ghi được cho thấy rằng các nguyên tố nhóm nặng không gây ảnh hưởng gì việc xác định Er, Ho và Dy ở các bước sóng 520nm (đối với Er), 454nm (đối với Ho) và 807 (đối với Dy). Nhưng đối với các nguyên tố thuộc phân nhóm xeri có ảnh hưởng rất lớn bởi các bước sóng đã chọn để xác định Er, Ho, Dy trong hỗn hợp các nguyên tố nhóm ytri, trước xác định phải tách phân nhóm xeri ra khỏi ytri. Điều này có thể thực hiện dễ dàng bằng cách tủa phân đoạn muối sunfat của các NTDH.

## 2. Phân tích mẫu

### a) Phân tích Er, Ho, Dy trong mẫu giả

Mẫu giả được chuẩn bị theo Vinogradov đưa ra vào năm 1967 [8]. Thành phần của mẫu như sau: (bảng 2).

Mẫu sau khi hòa tan, tiến hành tách phân nhóm xeri bằng phương pháp kết tủa phân muối sunfat. Phương pháp dựa trên tính tan của các muối sunfat kép đất hiếm trong nước đến Lu. Quá trình tách được lặp lại 2 lần.

**Bảng 2**  
thành phần mẫu giả (theo 8)

Nguyên tố	Hàm lượng (%)	nguyên tố	Hàm lượng (%)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,364	Th <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1,9570
CeO <sub>2</sub>	34,1371	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2914
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	4,3225	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7655
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,1767	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5213
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6060	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0949
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3783	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5160
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6444	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3786
		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,5816

Phần dung dịch sau khi tách nhóm xeri, kết tủa lại các nguyên tố nhóm ytri bằng NH<sub>4</sub>OH, chắt lấy kết tủa, rửa sạch bằng nước cất. Hòa tan kết tủa, tiến hành thực hiện phản ứng tạo phức ở điều kiện thích hợp như đã trình bày ở trên. Ghi phổ hấp thụ của dung dịch phức. Xác định chiều cao của pic ứng với các bước sóng đã chọn (520 nm cho Er, 454nm - Ho và 807nm-Dy). Bằng phương pháp chuẩn, chúng tôi đã tính được hàm lượng của từng nguyên tố Er, Ho, Dy có trong mẫu giả. Kết quả tính được ghi trong bảng 3.

**Bảng 3**  
kết quả xác định Er, Ho, Dy trong mẫu giả

Nguyên tố	Hàm lượng đã pha (%)	Hàm lượng tìm thấy (% trung bình)	Sai số (%)
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,51	1,52	+0,66
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76	0,75	-1,30
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,29	2,32	+1,75

Kết quả thu được cho thấy, phương pháp là tin cậy và có thể dùng để phân tích Er, Ho, Dy trong hỗn hợp các DH nhóm ytri, sau khi đã tách nhóm này khỏi nhóm xeri.

**b) Phân tích Er, Ho, Dy trong quặng fergusonit Yên phú**

Quặng fergusonite Yên phú (Vĩnh phú) chứa khoảng 1% đất hiếm, thành phần chủ yếu của nó là niobat của các NTDH (LnNbO<sub>4</sub>). Chúng tôi tiến hành xác định Er, Ho, Dy có trong quặng sau khi đã được Viện Vật lý thuộc Viện Khoa học Việt nam làm giàu tới hàm lượng NTDH tới 35%.

Quặng sau khi nghiền mịn, sấy ở 100°-110°C trong 2 giờ, để nguội trong bình hút ẩm. Cân chính xác 2.000g mẫu, cho vào cốc chịu nhiệt. thêm 10 ml axit sunfuric đặc, đun trên bếp cách thủy tới gần cạn, thêm tiếp 5-7 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc, lại đun cạn. Lặp lại quá trình này cho tới khi toàn bộ mẫu đã chuyển sang dạng bã màu trắng. Cô cạn để đuổi hết H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dư, để nguội, thêm vào khoảng 30cm<sup>3</sup> nước đá để tất cả Ln<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> tan vào dung dịch. Lọc qua giấy lọc bằng xanh, bã trên giấy lọc nhiều lần bằng nước lạnh. Gộp tất cả nước lọc và nước rửa lại, đem kết tủa bằng NH<sub>4</sub>OH. Lọc lấy kết tủa rồi lại hòa tan kết tủa ấy bằng một lượng vừa đủ HCl đặc. Sau đó tiến hành kết tủa DH bằng H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Để kết tủa qua đêm, lọc kết tủa, rửa kết tủa bằng dung dịch axit oxalic loãng cho tới khi trong nước lọc không còn sắt. Đem kết tủa nung ở 700°C trong 1 giờ ta thu được tổng oxit DH. Lượng oxit thu được chiếm khoảng 36% lượng mẫu (quặng đã giàu).

Hòa tan oxit thu được và tiến hành tách nhóm xeri khỏi nhóm ytri và tiến hành phân tích định lượng hàm lượng Er, Ho, Dy có trong mẫu. Quá trình tách và xác định giống như khi phân tích mẫu giả. Kết quả phân tích được ghi trong bảng 4.

Bảng 4

Kết quả phân tích Er, Ho, Dy trong quặng fergusonite

Số thứ tự thí nghiệm	Hàm lượng (%) Er, Ho, Dy tìm thấy trong quặng đã làm giàu		
	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	1,875	0,573	4,144
2	1,823	0,573	4,321
3	1,719	0,547	4,166
4	1,771	0,547	3,698
5	1,875	0,625	3,802
Hàm lượng TB(%)	1,813	0,573	4,020
Biên giới tin cậy (t=7,78; p=0,45)	0,084	0,038	0,324

như vậy hàm lượng (%) của Er,  
Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có trong quặng  
gusonite ở Yên phú-Vĩnh phú  
khi đã được làm giàu như sau:

Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,020 ± 0,324 (%)

Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,573 ± 0,038 (%)

Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,813 ± 0,084 (%)

### III. KẾT LUẬN

Đã sử dụng phổ electron của phức hỗn hợp các nguyên tố đất hiếm với EDTA và ion oxalate để xác định các nguyên tố Er, Ho và Dy có trong quặng fergusonite của nước ta sau khi đã phân nhóm ytri khỏi phân nhóm xeri. Phương pháp có độ chọn lọc cao, kết quả thu được rõ rệt, song độ nhạy còn thấp.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. Michelsen, Analysis and Application of Rare Earth Material. Nato Advanced Study Institute, 1972.
2. V. M. Peshkova, ... Rare Earth. Jer jalem Universisty, 1953.
3. V. T. Mishenko, ... J. A. C. Tom 17, N 7, (1962).
4. N. S. Poluektov, ... Phương pháp phổ tia cực tím xác định từng NTDH, NXB Khoa học, 1969.
5. V. T. Mishenko, ... J. A. C., Tom 33, No1 (1977)
6. Huỳnh Văn Trung, ... Tạp chí Hóa học, T27, số 3, (1989).
7. V. T. Mishenko, ... Hóa học phối trí, 3, 707, (1977)
8. A. P. Vinogradov, Địa hóa các nguyên tố hiếm và phân tán trong đất, NXB Viện HLKH xô, Moskva, 103, 1967

Tran Tu Hieu, Nguyen Kim Dung, Le Hong Giang

#### DETERMINATION OF Dy, Ho Er IN THE RARE EARTH ORES BY METHOD OF ELECTRONIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

The application of electronic spectroscopy of the mixed complexes of rare earth elements with EDTA and oxalate (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) has been studied. Erbium, Holmium and Dysprosium in fergusonite (Yen phu, phu) have been determined by this method after separated yttrium subgroup rare-earths from cerium subgroup. This procedure is suggested to be used for analysis Dy, Ho, Er in the rare earth ores.

Bộ môn HPT -DHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-1989