

MỘT PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH TỔNG OXIT ĐẤT HIẾM

NGUYỄN TRỌNG UYÊN, NGUYỄN ĐÌNH BẢNG,
PHẠM NGÔ TUẤN

Các quặng đất hiếm được khai thác nhiều nhất hiện nay trên thế giới là Monaxit $(LnY)PO_4$, Basnezit $LnFCO_3$ và Xenotim YPO_4 .

Dưới đây là bảng thành phần của chúng [1]

Bảng 1:

% oxit Đất hiếm	BASNEZIT (Mỹ)	MONAXIT (Ôstralia)	XENOTIM (Malaixia)
La_2O_3	32	23	0,5
CeO_2	49,5	46,5	5,1
Pr_6O_{11}	4,2	5,1	0,8
Nd_2O_3	13	18,4	4,2
Sm_2O_3	0,8	2,3	1,2
Eu_2O_3	0,11	0,07	0,01
Gd_2O_3	0,15	1,7	3,6
Tb_4O_7	}	0,16	1
Dy_2O_3		0,52	7,5
Ho_2O_3		0,09	2
Er_2O_3		0,13	6,2
Tm_2O_3		0,013	1,27
Yb_2O_3	0,015	0,061	6
Lu_2O_3		0,006	0,63
Y_2O_3	0,1	2	60

R.C. Vickery [2] có nêu ra phương pháp xác định khối lượng nguyên tử trung bình bằng thực nghiệm với giả định tất cả các đất hiếm oxit ở hóa trị 3, sau đó xác định thêm phần « oxy hoạt động » của CeO_2 , Pr_6O_{11} và Tb_4O_7 nhờ tính oxy hóa cao của chúng. Phương pháp này vừa thiếu chính xác vừa tốn kém thời gian.

Dưới đây chúng tôi nêu ra cách tính khối lượng phân tử oxit trung bình $(LnO_{7/x})$ dựa vào thành phần hóa học đã biết. Ví dụ dưới đây tính cụ thể từ quặng Monazit đã nêu ở bảng 1.

Bảng 2. Bảng tính khối lượng phân tử oxit đất hiếm trung bình ($\text{LnO}_{y/x}$)

Ln_xO_y	% Ln_xO_y (I)	Trọng lượng phân tử $M_{\text{Ln}_x\text{O}_y}$	$\frac{M_{\text{LnO}_{y/x}}}{x}$ (II)	Số mol $\text{LnO}_{y/x}$ trong 100,05g tổng oxit = $\frac{(I)}{(II)}$ (III)	(III) 0,596554 (IV)	Phần đóng góp $\text{LnO}_{y/x}$ vào 1 mol tổng = (II) · (IV)
La_2O_3	23	325,82	162,91	0,141182	0,236663	38,555
CeO_2	46,5	172,12	172,12	0,270160	0,452868	77,948
Pr_6O_{11}	5,1	1021,45	170,24	0,029958	0,050218	8,549
Nd_2O_3	18,4	336,48	168,24	0,109368	0,183333	30,844
Sm_2O_3	2,3	348,80	174,40	0,013188	0,022107	3,855
Eu_2O_3	0,07	351,92	175,96	0,000398	0,000667	0,117
Gd_2O_3	1,7	362,50	181,25	0,009379	0,015722	2,850
Tb_4O_7	0,16	747,69	186,92	0,000856	0,001435	0,268
Dy_2O_3	0,52	373,00	186,50	0,002788	0,004674	0,872
Ho_2O_3	0,09	377,86	188,93	0,000476	0,000798	0,151
Er_2O_3	0,13	382,52	191,26	0,000680	0,001140	0,218
Tm_2O_3	0,013	385,87	192,935	0,000067	0,000111	0,022
Yb_2O_3	0,061	391,08	197,04	0,000310	0,000520	0,102
Lu_2O_3	0,006	397,94	198,97	0,000030	0,000050	0,010
Y_2O_3	2	225,81	112,905	0,017714	0,029694	3,353
	100,05			0,596554	1,000000	167,71

Nhận xét: Có thể tính ra con số 167,71 = 100,05/0,596554. Hoặc có thể tính số mol ($\text{LnO}_{y/x}$) ứng với 1g tổng đất hiếm sạch = 0,596554/100,05.

Bảng 2 cho thấy khối lượng phân tử oxit trung bình Monaxit Ostralia là 167,71. Từ số liệu bảng 1 và làm như bảng 2, tính được khối lượng phân tử oxit trung bình Basnezit Mỹ là 168,46 và Xenotim Malaixia là 133,46.

Thành phần đất hiếm quặng đất hiếm Bacnezit Việt Nam [3] là (%)

La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_4O_7	Dy_2O_3
31,8	46,97	5,33	14,15	1,04	1,158	0,185	0,013	0,11
	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	Y_2O_3		
	0,003	0,005	0,001	0,023	0,0009	0,12		

Lập bảng tính tương tự bảng 2, tính được khối lượng phân tử oxit trung bình Basnezit Việt nam là: 168,41.

Vậy sai số giữa khối lượng phân tử oxit trung bình Basnezit Việt Nam và Mỹ là:

$$\frac{168,41 - 168,46}{168,46} \approx -0,03\%$$

Hàm lượng đất hiếm trong hai mẫu Monaxit Việt nam [4]:

%	CeO_2	La_2O_3	Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Y_2O_3	ĐH nặng khác
Mẫu I	49,6	36,7	9,1	3,7	0,5	0,22	3,7	1,3	0,2
Mẫu II	44,4	34,5	9,1	3,6	0,5	0,22	3,7	1,2	0,2

Lập bảng tính trọng lượng phân tử trung bình Monazit Việt Nam I là: 167,67 và mẫu II là: 167,63, trung bình là: 167,65.

Vậy sai số giữa trọng lượng phân tử trung bình Monazit Việt Nam so với Ôstralia là:

$$\frac{167,65 - 167,71}{167,71} \approx -0,036\%$$

Thành phần đất hiếm Xenotim Trung quốc [5] là (%):

La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃
3,4	1,0	1,45	5,0	3,7	0,12	6,8	1,25	7,5
Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃			
1,7	5,0	1,0	3,5	0,4	60			

Tương tự, tính được trọng lượng phân tử trung bình Xenotim Trung quốc là: 133,49, sai số so với của Malaixia là:

$$\frac{133,49 - 133,46}{133,46} \approx 0,022\%$$

Nhận xét: Qua trình bày trên cho thấy khối lượng phân tử NdO_{3/2} = 168,24 rất gần với khối lượng mol tổng đất hiếm LnO_{y/x} của Monazit và Basnezit. Trừ có LaO_{3/2} (162,91) và YO_{3/2} (112,905) có khối lượng phân tử nhỏ hơn NdO_{3/2}, còn lại đều lớn hơn và có xu hướng tăng lên theo số thứ tự nguyên tử đất hiếm, có lẽ do sự bù trừ này mà có sự bảo toàn khối lượng phân tử trung bình của oxyt đất hiếm.

Ví dụ: So sánh quặng Basnezit Mỹ và Việt Nam cho thấy thành phần CeO₂ của Mỹ (49,5%) cao hơn của Việt Nam (46,97%) thì Pr₆O₁₁, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃ của Việt Nam lại cao hơn Mỹ.

MỘT PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG TỔNG OXIT ĐẤT HIẾM

Cho đến nay đã có một số phương pháp xác định hàm lượng tổng oxyt [6] Có thể dựa vào sự tạo phức bền của đất hiếm với các tác nhân tạo phức theo tỉ lệ phân tử nhất định [7] để xác định đất hiếm bằng phương pháp thể tích. Ví dụ EDTA tạo phức với đất hiếm theo tỉ lệ phân tử 1:1, axit xitric theo tỉ lệ 1:3, v.v... Song cho đến nay tác nhân tạo phức được dùng chủ yếu trong phân tích là EDTA (Complexon III), đặc biệt là dạng muối dinatri (Complexon III hay Trilon B).

Chuẩn độ complexon chỉ cho biết số mol tác nhân tạo phức đã dùng và từ đó suy ra số mol tổng oxyt có trong mẫu. Song tổng oxyt đất hiếm lại bao gồm nhiều oxyt đất hiếm có khối lượng phân tử khác nhau. Hàm lượng tổng oxyt đất hiếm trong mẫu chính là tích số của phân tử lượng oxyt trung bình (LnO_{x/y}) của tổng đất hiếm với số phân tử gam EDTA đã dùng để chuẩn độ. Có thể dựa vào bảng phân tích thành phần hóa học của mẫu để xác định như đã nêu ở bảng 2.

Ta có thể lập công thức tính hàm lượng tổng oxyt đất hiếm:

$$y = \frac{x \cdot m}{n} \cdot 100\%$$

Ở đây x: Số mol EDTA đã dùng để chuẩn độ

n: Số g mẫu oxyt đất hiếm

m: Phân tử lượng oxyt trung bình của tổng.

Ví dụ: Chuẩn độ 1,000g mẫu Basnezit Việt nam sau khi đã che các ion cản trở phải dùng hết $5,75.10^{-3}$ mol EDTA. Vậy hàm lượng tổng oxit tinh khiết trong mẫu là 96,84%

Áp dụng tính bảo toàn khối lượng phân tử oxit trung bình nêu ở trên, ta được công thức chung để xác định hàm lượng tổng oxit đối với 3 loại quặng chủ yếu: Cho Monazit $m = 167,71$; Basnezit $m = 168,46$; Xenotim $m = 133,46$

KẾT LUẬN

— Quy luật bảo toàn khối lượng phân tử oxit trung bình ($LnO_{x/y}$) của các quặng đất hiếm chủ yếu: Monazit Basnezit, Xenotim, mang tính phổ biến cao:

Basnezit: 168,46; Monazit: 167,71; Xenotim: 133,46.

— Phương pháp chuẩn độ tổng oxit đất hiếm bằng EDTA dựa vào khối lượng phân tử oxit trung bình ($LnO_{x/y}$) là phương pháp có độ chính xác cao.

— Đã rút ra công thức chung để xác định hàm lượng tổng oxit đối với các loại quặng đất hiếm chủ yếu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Rhône—Poulenc. Rare earths reminder 88—89, p.10.
2. R.C. Vickery. Analytical Chemistry of the rare earths. Pergamon Press, Oxford—London—New York—Paris, 1961. pp. 58÷60.
3. Phạm Ngô Tuấn. Đất hiếm trên thế giới và ở Việt Nam. Minexport, 1986. Trang. 4.
4. Báo cáo tại hội nghị khoa học của chương trình 24C sinh hoạt về đất hiếm Đông Pao (Hoàng Liên Sơn) tại Hà nội ngày 21/12/1986.
5. Industrial Minerals. N°199. April 1984. p.24.
6. А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов. Руководство по аналитической химии редких элементов. Москва. Издательство «Химия», 1978. стр 103+108.
7. Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. Москва, «Наука», 1966. стр. 164—165.

NGUYEN TRONG UYEN, NGUYEN DINH BANG, PHAM NGO TUAN

A METHOD FOR TOTAL RARE EARTH OXIDE (REO) DETERMINATION

It is shown that, a conservation of average oxide molecular weight ($LnO_{x/y}$) of main rare earth minerals such as monasite, bastnaesite, xenotime is a law of great generality. It is pointed out that a titrimetric method using EDTA based on average oxide molecular weight ($LnO_{y/x}$) of total REO is that of high accuracy.

The general formula for total REO content determination of main rare earth minerals has been obtained.

Địa chỉ tác giả: Khoa Hóa Đ.H.T.H. Hà nội.