

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM TRONG MẪU QUẶNG CHỨA BASTNEZIT, BARIT, FLORIT BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHÁT XẠ NGUỒN PLASMA CẢM ỨNG (ICP-OES)

Đến tòa soạn 20 - 7 - 2017

**Lê Bá Thuận, Nguyễn Xuân Chiến, Đoàn Thị Mơ,
Trần Hoàng Mai, Trần Thị Thanh Hiền**
Viện Công nghệ xạ hiếm

SUMMARY

A STUDY OF IDENTIFYING RARE EARTH ELEMENTS IN ORE WITH HIGH CONTENT OF BASTNAESITE, BARITE, FLUORITE USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY (ICP - OES)

This paper presents the main results of a study of identifying rare earth elements (REEs) in ore with high content of bastnaesite, barite using inductively coupled plasma/optical emission spectrometry (ICP-OES). This study chooses preparing sample methods, optimized wavelengths of REEs and an analytical procedure which can be defined REEs independently by ICP-OES Horiba Ultima 2. The analysis results on reference samples prove the accuracy and effectiveness of the analysis procedure.

Key words: rare earth elements, ICP-OES

1. MỞ ĐẦU

Những kết quả điều tra, thăm dò từ những năm 1950 đến nay đã khẳng định Việt Nam là quốc gia có tiềm năng lớn về đất hiếm (REEs). Các mỏ đất hiếm có giá trị công nghiệp cần được nghiên cứu khai thác và chế biến sâu phục vụ cho nhu cầu ngày càng tăng ở trong nước và trên thế giới. Hiện nay, Trung Quốc - nước cung cấp 95% đất hiếm cho thị trường

thế giới bắt đầu thực hiện chính sách hạn chế xuất khẩu đã và đang làm cho thị trường đất hiếm càng trở nên sôi động, làm tăng nhu cầu mở mỏ mới [1].

Để phục vụ chế biến sâu quặng đất hiếm thì việc xác định REEs một cách chính xác, nhanh và với chi phí thích hợp trong các đối tượng mẫu khác nhau là yêu cầu cần thiết. Hiện nay, có các phương pháp sau đang được sử

dụng: phương pháp huỳnh quang tia X, quang phổ phát xạ nguồn plasma cảm ứng (ICP – OES hoặc ICP – AES), khối phổ nguồn Plasma cảm ứng (ICP – MS) và phân tích kích hoạt neutron (NAA) [2]. Trong đó, phổ biến nhất là ICP – OES và ICP – MS. Ưu điểm chung của hai phương pháp này là độ nhạy cao, khoảng tuyến tính rộng, có khả năng phân tích đồng thời nhiều nguyên tố. ICP – MS có giới hạn phát hiện thấp (cỡ ppb) nên phù hợp hơn với việc phân tích REEs hàm lượng nhỏ. Tuy nhiên, khi mẫu có nồng độ REEs rất cao, cần pha loãng nhiều lần sẽ dẫn đến sai số lớn. Phương pháp ICP – OES phù hợp cho việc xác định những mẫu có hàm lượng REEs lớn một cách chính xác, đặc biệt là mẫu quặng, tinh quặng, thể giàu của đất hiếm và các loại mẫu địa chất khác nhau [3].

Trong khuôn khổ nghiên cứu phát triển công nghệ chế biến sâu đất hiếm Việt Nam, Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ Đất hiếm (RTTC) đã nghiên cứu và không ngừng hoàn thiện kỹ thuật xử lý mẫu cũng như phương pháp phân tích. Bài báo này trình bày kết quả xác định REEs trong mẫu quặng vùng Lai Châu, Việt Nam bằng phương pháp quang phổ phát xạ nguồn plasma cảm ứng ICP – OES.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

* Hóa chất: dung dịch chuẩn gốc đơn lẻ 1000ppm của 16 nguyên tố đất hiếm (Yb, Sc, Eu, Lu, Tm, Y, Er, Dy, Gd,

Ho, Tb, Sm, Ce, Nd, La, Pr) là hóa chất tinh khiết phân tích (hãng Merck). Dung dịch xây dựng đường chuẩn được pha từ các dung dịch gốc này.

* Các hóa chất :HNO₃, HCl; NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃, Na₂B₄O₇ đều có độ tinh khiết phân tích (hãng Merck).

* Thiết bị: thiết bị quang phổ phát xạ nguồn plasma cảm ứng ICP – OES có model Ultima 2 do hãng Horiba, Nhật Bản sản xuất.

2.2. Chuẩn bị mẫu phân tích

Mẫu quặng, tinh quặng với lượng 1-5 g sau khi đã được nghiền mịn, sấy khô, được cho vào bình làm bằng teflon ở trong bình thép không gỉ, chịu áp. Mẫu được phân hủy dưới áp suất với 30mL dung dịch NaOH 4M ở nhiệt độ 180⁰C trong 3 giờ. Sau phân hủy, mẫu được li tâm, lọc rửa, phần bã rắn được hòa tan bằng hỗn hợp axit HCl/ HNO₃ (3/1, v/v) trên bếp điện 3 giờ. Lọc, định mức và đo trên ICP – OES.

2.3. Thông số đo của thiết bị

Các mẫu dung dịch sau khi chuẩn bị theo phương pháp trên được đo trên thiết bị ICP – OES Horiba Ultima 2 với các thông số sau:

Power	1200 (W)
Normal speed of pump	20 rates/min
Sheath stabilisation	15.0 (s)
Nebulisation flowrate	0.02 (l/min)
Nebulisation pressure	1.0 (bar)
Measure points	1
Caculate points	1
Analysis mode	Max
Intergration time	1 (s)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân hủy mẫu quặng đất hiếm

Quặng đất hiếm Lai Châu (như quặng đất hiếm Đông Pao...) là đất hiếm nằm ở dạng Fluocarbonat RECO_3F (basnaesite, synchisite...) và dạng photphat REPO_4 (monazit). Hàm lượng các nguyên tố La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu cao hơn so với các nguyên tố còn lại. Ngoài ra, còn có các khoáng vật Fluorit CaF_2 , barit BaSO_4 và thạch anh SiO_2 , aluminosilicate... Để có thể đo trên thiết bị ICP – OES, REEs cần được chuyển vào dạng dung dịch nước sau khi phá vỡ cấu

trúc các khoáng vật và loại bỏ các tạp chất F^- , PO_4^{3-} , SiO_2 , Al^{3+} .

Dựa trên các nghiên cứu trước, mẫu M1 đã được phân hủy mẫu bằng phương pháp nóng chảy, dùng hỗn hợp K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, nung ở nhiệt độ 900°C bằng chén bạch kim. Sau đó, hòa tan mẫu và đem đo trên ICP – OES. Kết quả được so sánh với mẫu chuẩn MQ3 được trình bày trong bảng 1. MQ3 là mẫu tinh quặng Đông Pao đã được phân tích bởi trường Đại học ToKyo, Nhật Bản trên thiết bị ICP – MS.

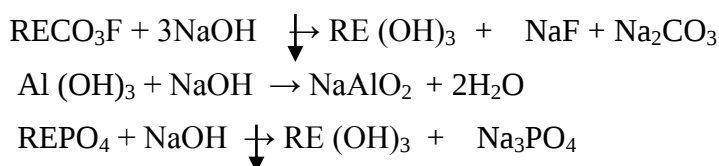
Bảng 1. So sánh kết quả phân hủy mẫu bằng phương pháp nóng chảy với mẫu chuẩn

Kí hiệu	Hàm lượng (mg/kg)															
	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
MQ3	4	2184	115314	157946	15808	45925	4657	1095	2774	163	529	65	145	12	61	5
M1	5	2053	117263	165483	14942	45287	5123	1040	3079	214	630	86	189	16	81	7
M1/MQ3	1.25	0.94	1.02	1.05	0.95	0.99	1.10	0.95	1.11	1.31	1.19	1.32	1.30	1.33	1.33	1.40

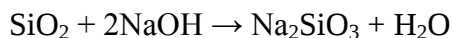
Qua bảng 1 ta thấy, xử lí mẫu bằng phương pháp này đã phân hủy hoàn toàn đất hiếm có trong mẫu. Tỷ lệ giữa tổng đất hiếm của mẫu MQ3 được phân hủy bằng phương pháp nóng chảy với tổng đất hiếm của mẫu chuẩn là 1.03. Với các nguyên tố có hàm lượng lớn (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y) thì tỷ lệ M1/MQ3 xấp xỉ là 1. Tuy vậy, phương pháp trên có các nhược điểm là phải dùng chén bạch kim, nung ở nhiệt độ cao, việc lấy mẫu từ chén khó khăn, tốn nhiều thời

gian phá hủy và không thuận lợi cho việc phân tích hàng loạt, đáp ứng yêu cầu công nghệ. Do đó, một phương pháp phân hủy mẫu mới cần được tập trung nghiên cứu nhằm khắc phục những nhược điểm trên. Đó là phương pháp phá hủy mẫu trong môi trường kiềm đặc. Cơ sở hóa học của phương pháp này như sau:

Dưới tác dụng của nhiệt độ và áp suất, mẫu bị phá hủy từ bên trong và có các phản ứng sau xảy ra:

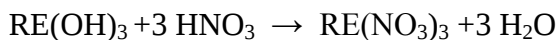
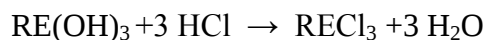


SiO₂ tan trong dung dịch kiềm đặc nóng:



Sau đó, mẫu được li tâm, lọc rửa, loại bỏ các tạp chất F⁻, PO₄³⁻, SiO₂, Al³⁺. axít HCl/HNO₃ (3/1, v/v) thì RE(OH)₃ tan ra theo phản ứng

Phần bã được hòa tan trong hỗn hợp



Như vậy, xét về cơ sở hóa học, mẫu quặng được phân hủy hoàn toàn và phương pháp phân hủy mẫu trong môi trường kiềm đặc là hiệu quả trong việc xác định các nguyên tố đất hiếm.

dùng để phân tích hàm lượng REEs trong 2 mẫu lặp lại, kí hiệu là M2, M3 trên thiết bị ICP – OES của RTTC và so sánh với mẫu MQ3. Kết quả được trình bày trong bảng 2.

Quy trình xử lý mẫu trên đã được sử

Bảng 2. So sánh kết quả phân hủy mẫu bằng kiềm đặc với mẫu chuẩn

STT	Nguyên tố	MQ3 (mg/kg)	M2 (mg/kg)	M3 (mg/kg)	M2/MQ3	M3/MQ3
1	Sc	4	4,75	5,24	1,19	1,31
2	Y	2184	1957,94	1855,82	0,90	0,85
3	La	115314	113976,68	108144,12	0,99	0,94
4	Ce	157946	149720,21	155685,72	0,95	0,99
5	Pr	15808	16162,28	14976,21	1,02	0,95
6	Nd	45925	50698,26	45469,21	1,10	0,99
7	Sm	4657	5127,24	4875,05	1,10	1,05
8	Eu	1095	985,50	963,60	0,90	0,88
9	Gd	2774	2552,08	2496,60	0,92	0,90
10	Tb	163	190,71	182,56	1,17	1,12
11	Dy	529	503,26	485,15	0,95	0,92
12	Ho	65	77,35	83,85	1,19	1,29
13	Er	145	116,00	126,15	0,80	0,87
14	Tm	12	9,60	10,32	0,80	0,86
15	Yb	61	50,02	53,07	0,82	0,87
16	Lu	5	3,75	4,25	0,75	0,85
Tổng (mg/kg)		346687,00	342135,63	335416,91	0,99	0,97

Về độ lặp lại, qui trình phân tích ổn định, có độ lặp lại tốt, độ lệch chuẩn

tương đối của các nguyên tố nằm trong khoảng 1,55 – 8,84 %.

Ng. tố	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
RSD(%)	6,83	3,79	3,71	2,76	5,39	7,69	3,57	1,59	1,55	3,09	2,59	5,70	5,93	5,11	4,18	8,84

Về hiệu quả phân hủy mẫu, ta thấy tỉ lệ M2/MQ3, M3/MQ3 của từng nguyên tố nằm hầu hết nằm trong khoảng 0.9-1.1. Điều đáng quan tâm

là các nguyên tố hàm lượng lớn, đặc trưng cho quặng Đông Pao là La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd, Eu có tỉ lệ xấp xỉ 1. Điều này khẳng định việc phân hủy

mẫu đã xảy ra hoàn toàn và phương pháp phân hủy mẫu trong môi trường kiềm đặc là hiệu quả, phù hợp, có độ tin cậy cao.

3.2. Khảo sát bước sóng tối ưu xác định REEs trên thiết bị ICP-OES Horiba Ultima 2

Nguyên tắc của phép đo ICP – OES là dựa trên sự phát xạ của nguyên tử các nguyên tố khi chịu sự tác động, kích thích của nguồn plasma cao tần cảm ứng. Tuy nhiên, mỗi nguyên tố lại có nhiều bước sóng khác nhau. Hơn nữa, quặng đất hiếm Đông Pao bao gồm 16 nguyên tố đất hiếm và nhiều nguyên tố không đất hiếm khác như: sắt, canxi, mangan, magie... Bước sóng của nguyên tố này có thể bị chen lấn, ảnh hưởng bởi bước sóng của nguyên tố khác. Do đó, việc lựa chọn bước sóng khi phân tích REEs là rất quan trọng.

Tác giả M.I. Rucandio khi xác định La, Y trong quặng đất hiếm và trong dung dịch bằng ICP – OES đã sử dụng các bước sóng 340.780 nm với Dy, 326.478 với Er, 272.778 với Eu, 345.660 với Ho, 350.917 với Tb, 313.126 với Tm [4]. Đối với mỗi nguyên tố, có thể sử dụng các bước sóng khác nhau. Ví dụ, đối với Ce,

P.T. Fischer và cộng sự đã dùng ở các bước sóng 404.08; 413.77; 446.02 nm; với La là 379,48; 398.85 nm; với Nd là 415.61; 444.64 và với Pr là 414.31; 417.94 nm [5]. Dựa trên các nghiên cứu đã được công bố, với mỗi nguyên tố chúng tôi đã tiến hành khảo sát tại các bước sóng khác nhau. Bước sóng được chọn là bước sóng nhạy, đặc trưng, thể hiện chính xác hàm lượng nguyên tố trong mẫu, ít có tương tác ảnh hưởng với các nguyên tố lân cận và có độ lặp lại tốt (RSD <3%).

Bảng 3 trình bày sự so sánh kết quả phân tích các REEs của phòng thí nghiệm RTTC với phòng thí nghiệm ACTLab, Canada) Theo đó, tỉ lệ giữa giá trị trung bình của các REEs được phân tích bằng thiết bị ICP – OES của trung tâm RTTC với giá trị của REEs tương ứng được phân tích bằng thiết bị ICP - MS tại phòng thí nghiệm ActLab, Canada nằm trong khoảng 0.82 – 1.2. Đặc biệt, với các nguyên tố có hàm lượng lớn trong quặng Đông Pao (La, Ce) thì tỉ lệ này xấp xỉ 1. Điều này chứng tỏ, việc sử dụng các bước sóng trên cho kết quả chính xác và tin cậy.

Bảng 3. So sánh kết quả phân tích REEs giữa RTTC và ACTLab (Canada)

STT	Ng.tố	Bước sóng (nm)	Đơn vị	RTTC (ICP – OES)	ActLabs Canada (ICP – MS)	RTTC/ActLab
1	La	333,749	mg/L	16,11	17	0,95
2	Ce	418,660		35,63	37	0,96
3	Pr	422,533		6,75	7,28	0,93
4	Nd	430,357		29,65	33,5	0,89
5	Sm	359,260		7,75	9	0,86

6	Eu	272,778		0,70	0,85	0,82
7	Gd	342,247		10,28	9,68	1,06
8	Tb	350,917		2,16	2,05	1,05
9	Dy	340,780		13,76	11,5	1,20
10	Ho	345,600		3,07	2,93	1,05
11	Er	326,478		8,09	8,49	0,95
12	Tm	313,126		1,20	1,15	1,04
13	Yb	222,446		6,40	7,66	0,84
14	Lu	291,139		0,94	0,83	1,13
15	Y	324,228		90,02	87,5	1,03
Tổng				232.59	236.42	0.98

Như vậy, đối với quặng Đông Pao (Lai Châu, Việt Nam) và thiết bị ICP – OES Horiba Ultima 2, Nhật Bản thì các bước sóng trong bảng 4 là tối ưu và phù hợp nhất.

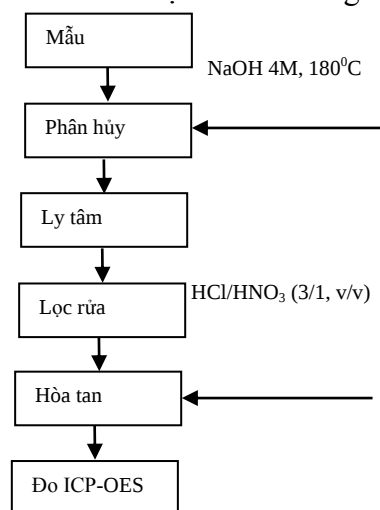
– OES Horiba Ultima 2, Nhật Bản thì

Bảng 4. Bảng bước sóng tối ưu của các nguyên tố đất hiếm

STT	Nguyên tố	Bước sóng (nm)	Nguyên tố	Bước sóng (nm)
1	Sc	256,023	Gd	342,247
2	Y	324,228	Tb	350,917
3	La	333,749	Dy	340,780
4	Ce	418,660	Ho	345,600
5	Pr	422,533	Er	326,478
6	Nd	430,357	Tm	313,126
7	Sm	359,260	Yb	222,446
8	Eu	272,778	Lu	291,139

3.3. Quy trình phân tích các nguyên tố đất hiếm

Theo những kết quả nghiên cứu ở trên, quy trình phân tích các nguyên tố đất hiếm trong mẫu quặng Lai Châu trên thiết bị ICP – OES Horiba Ultima 2 được đưa ra trong hình 1.



Hình 1. Quy trình phân tích REEs trong mẫu quặng

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã đưa ra một quy trình mới, rất hiệu quả để phân tích các nguyên tố đất hiếm trong mẫu quặng có hàm lượng lớn Bastnezit, Barit, Florit trên thiết bị ICP – OES Horiba Ultima 2, Nhật Bản. Quy trình không những tiện lợi, ít tốn kém mà còn có tính thực tế cao, có thể áp dụng rộng rãi ở nhiều phòng thí nghiệm khác nhau.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của dự án hợp tác giữa chính phủ Nhật Bản và chính phủ Việt Nam về phát triển ngành công nghiệp đất hiếm tại Việt Nam.