

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 4426 : 1987

**QUẶNG SA KHOÁNG –
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG
TỔNG ĐẤT HIẾM OXIT VÀ THORIOXIT**

*Sandstone - Methods for the determination of total oxide
of rare earth elements and thorium oxide contents*

HÀ NỘI - 2008

Lời nói đầu

TCVN 4426 : 1987 do Trung tâm vật liệu hạt nhân – Viện Năng lượng Nguyên tử quốc gia biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng trình duyệt, Ủy ban Khoa học và Kỹ thuật Nhà nước (nay là Bộ Khoa học và Công nghệ) ban hành.

Tiêu chuẩn này được chuyển đổi năm 2008 từ Tiêu chuẩn Việt Nam cùng số hiệu thành Tiêu chuẩn Quốc gia theo quy định tại khoản 1 Điều 69 của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật và điểm a khoản 1 Điều 6 Nghị định số 127/2007/NĐ-CP ngày 1/8/2007 của Chính phủ quy định chi tiết thi hành một số điều của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật.

Quặng sa khoáng - Phương pháp xác định hàm lượng tổng đất hiếm oxit và thorioxit

Sandstone - Methods for the determination of total oxide of rare earth elements and thorium oxide contents

Tiêu chuẩn này quy định cho việc xác định hàm lượng tổng đất hiếm oxit và thorioxit có trong tinh quặng monazit tuyển từ sa khoáng ven biển Việt Nam. Khi phân tích phải tuân theo quy định chung của TCVN 4422 :1987.

1 Phương pháp khối lượng xác định tổng hàm lượng các đất hiếm oxit và thorioxit

1.1 Nội dung của phương pháp

Sau khi phân huỷ mẫu, tổng đất hiếm và thori được kết tủa dưới dạng oxalat, nung và cân dưới dạng oxit. Hàm lượng tổng oxit đất hiếm trong mẫu là hiệu của lượng cân này và thori oxit được xác định bằng phương pháp khối lượng hoặc trắc quang ghi ở phần sau.

1.2 Thiết bị, dụng cụ và hoá chất

1.2.1 Thiết bị và dụng cụ

Lò nung 1000 °C;

Tủ sấy 200 °C;

Cân phân tích;

Giấy lọc băng xanh;

Mặt kính đồng hồ;

Phễu ϕ 7 cm;

Bình hút ẩm;

Pipet 10 ml;

Ống đong 10 ml, 50 ml;

TCVN 4426 : 1987

Cốc 250 ml, 100 ml;

Chén sứ 30 ml và 15 ml.

1.2.2 Hoá chất

Axit sunfuric, dung dịch (1 + 1) và (1 + 100);

Axit clohidric, dung dịch (1 + 1) và 0,1 N;

Axit nitric (d = 1,39);

Axit oxalic, dung dịch bão hoà và 2 %;

Hidro peoxit, dung dịch 30 %;

Nước đá.

1.3 Cách tiến hành

Cân chính xác 1 gam mẫu, cho vào một cốc 100 ml. Tắm ướt mẫu bằng vài giọt nước, cho thêm 20 ml axit sunfuric (1 + 1) và 2 ml axit nitric. Đậy cốc bằng một mặt kính đồng hồ và đun trên bếp cách cát đến gần khô. Sau khi để nguội cho vào cốc 50 ml nước cất đã làm sạch xuống dưới 14 °C, ngâm cốc trong nước đá và khuấy mạnh dung dịch trong cốc trong 10 phút để giữ cho nhiệt độ trong cốc luôn luôn dưới 14 °C, rồi để yên cốc trong nước đá khoảng 30 phút nữa trước khi lọc qua một tờ giấy lọc băng xanh. Tráng cốc và rửa kết tủa 4 lần, mỗi lần với 10 ml axit sunfuric (1 + 100) đã làm lạnh xuống dưới 14 °C. Toàn bộ nước lọc và rửa được hứng vào cốc 250 ml. Sau khi đun sôi vừa khuấy vừa rót từ từ 50 ml axit oxalic nóng và bão hoà vào cốc, tiếp tục đun và khuấy thêm 5 phút nữa rồi để lắng qua đêm. Hôm sau lọc kết tủa qua một tờ giấy lọc băng xanh. Tráng cốc và rửa lại kết tủa bằng dung dịch axit oxalic 2 %. Chuyển giấy lọc chứa kết tủa vào một chén sứ (đã được nung đến khối lượng không đổi), sấy khô, đốt cháy cẩn thận giấy lọc và nung chén sứ trong 30 phút ở nhiệt độ 700 °C. Sau khi để nguội chuyển kết tủa vào một cốc thuỷ tinh và dùng 10 ml axit clohidric (1 + 1) để hoà tan kết tủa. Đậy cốc bằng một mặt kính đồng hồ và để qua đêm. Nếu hôm sau kết tủa chưa tan hết thì phải cho thêm 2 ml axit nitric, 2 ml hidropeoxit và đun nhẹ cho tan hết. Sau đó cô dung dịch đến gần cạn khô và hoà tan lại kết tủa bằng axit clohidric 0,1 M. Tiếp đó dung dịch được đun sôi, cho tác dụng với 50 ml axit oxalic nóng và bão hoà và lại tiến hành kết tủa oxalat theo cách vừa nêu trên. Cuối cùng sau khi nung ở nhiệt độ 700 °C trong 30 phút, chén sứ được để nguội trong một bình hút ẩm và cân chính xác để xác định khối lượng tổng đất hiếm oxit và thori oxit.

1.4 Xử lý kết quả

1.4.1 Tổng hàm lượng phần trăm các đất hiếm oxit và thori oxit X, được tính theo công thức:

$$X = \frac{G_1 \cdot 100}{G};$$

trong đó

G là lượng cân mẫu đầu, tính bằng g;

G₁ là lượng cân kết tủa sau khi nung, tính bằng g.

1.4.2 Độ lệch cho phép

Độ lệch giữa các kết quả xác định đồng thời không được vượt quá các giá trị cho trong bảng sau đây:

Tổng hàm lượng X	Độ lệch cho phép
Nhỏ hơn hoặc bằng 20	0,5
Lớn hơn 20 đến 40	0,7
Lớn hơn 40 đến 60	1
Lớn hơn 60 đến 70	1,5

2 Phương pháp khối lượng xác định hàm lượng thori oxit

2.1 Nội dung của phương pháp

Sau khi hoà tan tổng các đất hiếm oxit và thori oxit vừa thu nhận ở phần trên trong dung dịch axit nitric, thori được kết tủa dưới dạng iodat và cân dưới dạng oxit.

2.2 Thiết bị dụng cụ và hoá chất

2.2.1 Thiết bị và dụng cụ

Lò nung 1000 °C;

Cân phân tích;

Cân kỹ thuật;

Cốc 250 ml và 100 ml;

Chén sứ 30 ml;

Bình tam giác 250 ml;

Bình định mức 1000 ml;

Bình hút ẩm;

Pipet 10 ml;

Ống đong 10 ml, 50 ml;

Giấy lọc băng vàng;

Phễu Ø 7 cm và Ø 5 cm.

TCVN 4426 : 1987

2.2.2 Hoá chất

Kali iodat;

Thori nitrat;

Axit clohidric, dung dịch ($d = 1,19$) và $0,04\text{ N}$;

Axit nitric, dung dịch ($d = 1,40$) và $(1 + 1)$;

Axit oxalic, dung dịch bão hoà và 1% trong nước;

Hidro peoxit dung dịch 30% .

2.3 Chuẩn bị hoá chất

2.3.1 Kali iodat, dung dịch A

Cân 15 gam kali iodat, hoà tan trong 50 ml axit nitric ($d = 1,40$) và 1000 ml nước.

2.3.2 Kali iodat, dung dịch B

Cân 8 gam kali iodat, hoà tan trong 50 ml axit nitric ($d = 1,40$) và 800 ml nước.

2.3.3 Thori oxit, dung dịch chuẩn $1\ \mu\text{g/ml}$

Nung muối thori nitrat trong một chén sứ ở nhiệt độ $500\ ^\circ\text{C}$ trong khoảng 20 phút. Sau khi để nguội, cân chính xác 100 mg thori oxit tạo thành rồi hoà tan bằng vài ml dung dịch axit clohidric ($d = 1,19$). Chuyển dung dịch vào bình định mức 1000 ml và định mức bằng dung dịch axit clohidric $0,04\text{ N}$. Sau khi đã lắc thật kỹ dùng pipet hút 10 ml dung dịch và cho vào một bình định mức 1000 ml khác rồi lại định mức bằng dung dịch axit clohidric $0,04\text{ N}$. Mỗi ml dung dịch này chứa $1\ \mu\text{g}$ thori oxit.

2.4 Cách tiến hành

Đặt chén sứ có chứa tổng các đất hiếm oxit và thori oxit vừa cân ở 2.3 chuyển vào cốc 100 ml rồi hoà tan chúng bằng 15 ml đến 20 ml axit nitric ($d = 1,40$) có thêm vài giọt hidropeoxit và đun chừng 15 phút ở nhiệt độ $70\ ^\circ\text{C}$ đến $80\ ^\circ\text{C}$. Chén được gấp lên và tráng bằng vài ml axit nitric vào cốc. Sau đó cho vào cốc 10 ml dung dịch kali iodat A, đun tiếp khoảng 20 phút nữa. Để nguội, lọc kết tủa bằng giấy lọc băng vàng. Rửa kết tủa 6 lần bằng dung dịch kali iodat B mỗi lần chừng 8 ml đến 10 ml. Chuyển giấy lọc chứa kết tủa vào một chén sứ (đã nung đến khối lượng không đổi), sấy khô và đốt cháy cẩn thận giấy lọc và nung ở nhiệt độ $700\ ^\circ\text{C}$ trong 30 phút. Lấy chén ra, để nguội trong một bình hút ẩm và cân chính xác để xác định khối lượng thori oxit.

2.5 Xử lý kết tủa

2.5.1 Hàm lượng phần trăm thori oxit Y, được tính theo công thức:

$$Y = \frac{G_2 \cdot 100}{G}$$

trong đó:

G_2 là lượng cân kết tủa của ThO_2 sau khi nung, tính bằng gam;

G là lượng mẫu cân đầu, tính bằng gam.

2.5.2 Hàm lượng phần trăm tổng các đất hiếm oxit S, được tính theo công thức:

$$S = X - Y$$

2.5.3 Độ lệch cho phép

Độ lệch cho phép giữa các kết quả xác định đồng thời không được vượt quá các giá trị cho trong bảng dưới đây:

Tổng hàm lượng ThO_2 , %	Độ lệch cho phép tuyệt đối, %
Từ 2 đến 5	0,20
Lớn hơn 5 đến 10	0,35

3 Phương pháp trắc quang xác định hàm lượng thori oxit

3.1 Nội dung của phương pháp

Sau khi hoà tan tổng các đất hiếm oxit và thori oxit thu nhận được ở 1.3 trong dung dịch axit clohidric, thori được xác định bằng cách trắc quang với thuốc thử thoron ở bước sóng $\lambda = 545 \text{ nm}$.

Nên sử dụng phương pháp này đối với mẫu có hàm lượng thori nhỏ hơn 1 %.

3.2 Thiết bị dụng cụ và hoá chất

3.2.1 Thiết bị và dụng cụ

Máy trắc quang có bước sóng λ từ 300 nm đến 800 nm.

Giấy lọc băng xanh;

Ống đong 10 ml, 50 ml;

Pipet 10 ml, 20 ml;

Cốc 100 ml;

Bình định mức 50 ml.

TCVN 4426 : 1987

3.2.2 Hoá chất

Axit clohidric, dung dịch (d = 1,19), (1 + 1) và 0,4 N;

Axit Ascorbic, dung dịch 1 % trong axit clohidric 0,04 N;

Axit sunfuric, dung dịch (1 + 1);

Axit oxalic, dung dịch bão hoà;

Hidropeoxit, dung dịch 30 %;

Amoni hidroxit, dung dịch bão hoà;

Thori oxit, dung dịch chuẩn 1 mg/ ml: xem 2.3.2;

Thoron, dung dịch 0,1 %.

3.3 Cách tiến hành

Đặt chén sứ có chứa tổng các đất hiếm oxit và thori oxit vừa cân ở 2.3 vào một cốc 100 ml rồi hoà tan chúng bằng 20 ml dung dịch axit clohidric (1 + 1) có thêm vài giọt hidropeoxit và đun nóng đến 70 °C đến 80 °C cho kết tủa tan hoàn toàn. Chén được gắp ra và tráng bằng vài ml dung dịch axit clohidric (1 + 1) vào cốc. Cô cốc đến gần khô. Sau đó lại cho thêm vào cốc 30 ml dung dịch axit clohidric 0,04 N, đun sôi, để nguội, rồi lọc bằng giấy lọc băng xanh, cho dung dịch vào một bình định mức 50 ml ký hiệu là bình A, rửa kỹ giấy lọc bằng dung dịch axit clohidric 0,04 N rồi rót tiếp dung dịch axit trên vào bình cho tới vạch định mức. Từ bình A này, sau khi đã lắc kỹ, dùng pipet hút vào một bình định mức 50 ml khác (ký hiệu là bình B) một lượng dung dịch đủ để hàm lượng oxit thori nằm trong khoảng từ 0,1 µg đến 1 µg. Cho thêm vào bình này 1 ml dung dịch axit ascorbic và 0,8 ml dung dịch thoron rồi cho thêm dung dịch axit clohidric 0,04 N đến vạch định mức và lắc kỹ. Sau khoảng 15 phút đến 30 phút tiến hành đo mật độ quang trên máy trắc quang ở bước sóng $\lambda = 545 \text{ nm}$ và tính kết quả theo đồ thị chuẩn.

3.4 Cách lập đồ thị chuẩn

Cho vào 10 bình định mức 50 ml theo thứ tự những thể tích dung dịch chuẩn thori oxit 0,1 µg/ ml từ 1 ml, 2 ml, 3 ml... đến 10 ml.

Sau đó cho thêm vào mỗi bình 1 ml dung dịch axit ascorbic, 0,8 ml dung dịch thoron và rót dung dịch axit clohydric 0,04 N tới vạch định mức. Tiến hành đo mật độ quang theo chỉ dẫn ở 4.3 và lập đồ thị mật độ quang – khối lượng oxit thori µg/ ml.

3.5 Xử lý kết quả

3.5.1 Hàm lượng phần trăm thori oxit Z, được tính theo công thức:

$$Z = \frac{G_3 \cdot V \cdot 100}{G \cdot V_3}$$

trong đó

G_3 là lượng thori oxit có trong bình B được tính theo đồ thị chuẩn, tính bằng $\mu\text{g/ml}$;

V_3 là thể tích dung dịch thori oxit lấy từ bình A, tính bằng ml;

V là thể tích dung dịch thori oxit ở bình A, tính bằng ml;

ở đây $V = 50 \text{ ml}$;

3.5.2 Hàm lượng phần trăm tổng các đất hiếm oxit S, được tính theo công thức:

$$S = X - Z$$

3.5.3 Độ lệch cho phép

Độ lệch giữa các kết quả xác định đồng thời không được vượt quá các giá trị cho trong bảng sau đây:

Hàm lượng ThO_2				Độ lệch cho phép tuyệt đối
Nhỏ hơn	$5 \cdot 10^{-2}$			$2 \cdot 10^{-3}$
Lớn hơn	$5 \cdot 10^{-3}$	đến	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Lớn hơn	$1 \cdot 10^{-2}$	đến	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Lớn hơn	$2,5 \cdot 10^{-2}$	đến	$5 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$
Lớn hơn	$5 \cdot 10^{-2}$	đến	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Lớn hơn	$1 \cdot 10^{-1}$	đến	0,5	$7 \cdot 10^{-2}$
Lớn hơn	0,5	đến	1	0,15