

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG TĂNG CƯỜNG CHIẾT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NHẹ (La, Nd, Sm, Eu) BẰNG HỖN HỢP TRIPHENYLPHOTPHIN OXIT (TPPO) VÀ AXIT 2-ETYL HEXYL 2-ETYL HEXYL PHOTPHONIC (PC88A) TỪ DUNG DỊCH AXIT NITRIC

Đến Toà soạn 29-8-2007

LUU MINH ĐẠI, ĐÀO NGỌC NHIỆM, PHẠM NGỌC CHỨC

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

The extraction of rare earth elements (La, Nd, Sm, Eu) by mixture of triphenylphosphin oxide and 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid from nitric acid solutions has been developed. The influence of various factors such as the nitric acid concentrations, triphenylphosphin oxide/2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid ratio.... on the S_k has been reported.

I - MỞ ĐẦU

Chiết các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) bằng các tác nhân tributylphotphat (TBP), triizoamylphotphat (TiAP), axit di-2-etyl hexyl photphoric (HDEHP) từ các môi trường nitric, tricloaxetic đã được nghiên cứu trong các công trình [1, 2]. Gần đây cơ chế chiết và thành phần của phức chất triphenylphosphin oxit-ytri đã được nghiên cứu [4].

Trong bài báo này, chúng tôi thông báo một số kết quả chiết các NTĐH nhóm nhẹ (La, Nd, Sm, Eu) bằng hỗn hợp triphenylphotphin oxit (TPPO) và axit 2-etyl hexyl 2-etyl hexyl photphonic (PC88A) từ dung dịch axit nitric.

II - THỰC NGHIỆM

Hoá chất

- Các dung dịch muối nitrat đất hiếm được điều chế bằng cách hoà tan các oxit đất hiếm tương ứng có độ sạch 99,9% trong HNO₃ (PA).

- Tác nhân chiết là triphenylphotphin oxit,

sản phẩm của hãng BDH Chemicals Ltd Poole (Anh) có độ sạch 99%; axit 2-etyl hexyl 2-etyl hexyl photphonic (PA) là sản phẩm của hãng Daihachi chemical Industry Co. Ltd. (Nhật Bản).

- Các loại hoá chất khác như: HNO₃, NaOH, DTPA, Arsenazo (III), toluen đều có độ sạch PA.

Phương pháp chiết các NTĐH bằng các tác nhân chiết TPPO, PC88A hoặc hỗn hợp TPPO và PC88A được tiến hành trên phễu chiết có dung tích 20 ml. Tỷ lệ thể tích của pha nước và pha hữu cơ là 1:1. Thời gian chiết và phân pha là 5 phút. Sau khi tách riêng hai pha, nồng độ NTĐH trong pha nước và pha hữu cơ được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch chuẩn DTPA (10⁻² M) trong sự có mặt của thuốc thử Arsenazo (III).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của nồng độ axit nitric cân bằng đến hiệu ứng tăng cường chiết của hệ TPPO+PC88A

Hệ số tăng cường chiết của hệ gồm hỗn hợp hai tác nhân chiết 1 và 2, có hệ số phân bố D_1 , D_2 và $D_{1,2}$ được xác định bằng biểu thức sau:

$$S_k = \lg \frac{D_{1,2}}{D_1 + D_2}$$

Hiệu ứng tăng cường chiết xảy ra khi trộn các tác nhân chiết thì hệ số phân bố lớn hơn so

với đơn tác nhân chiết.

Thí nghiệm được tiến hành với nồng độ ban đầu của La^{3+} 0,1 M, tác nhân chiết TPPO – 0,1 M + PC88A – 0,1 M – toluen. Nồng độ axit nitric cân bằng được thay đổi: 0,25 M; 0,5 M; 0,75 M; 1 M. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit nitric cân bằng đến hệ số tăng cường chiết S_k được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ axit nitric cân bằng đến hệ số tăng cường chiết S_k

[HNO ₃] cân bằng	Hệ số phân bố	La	
		D	S_k
0,25 M	D (TPPO)	0,005	0,019
	D (PC88A)	0,086	
	D(TPPO+PC88A)	0,095	
0,50 M	D (TPPO)	0,016	0,064
	D (PC88A)	0,051	
	D (TPPO+PC88A)	0,078	
0,75 M	D (TPPO)	0,0159	0,074
	D (PC88A)	0,059	
	D (TPPO+PC88A)	0,087	
1,00 M	D (TPPO)	0,012	0,081
	D (PC88A)	0,075	
	D(TPPO+PC88A)	0,105	

Từ bảng 1, có thể nhận thấy trong phạm vi nồng độ được khảo sát của axit nitric, hệ số tăng cường chiết của NTĐH tăng khi tăng nồng độ axit cân bằng. Để thuận tiện chúng tôi chọn nồng độ $[\text{H}^+]_{\text{cb}} = 0,5 \text{ M}$ cho những thí nghiệm sau.

2. Hiệu ứng tăng cường chiết S_k của NTĐH nhẹ bằng hỗn hợp TPPO và PC88A

Thí nghiệm được tiến hành với nồng độ ban

đầu của các dung dịch $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ là 0,1 M, nồng độ dung dịch HNO_3 cân bằng 0,5 M. Tác nhân chiết là hỗn hợp TPPO – 0,1 M + PC88A – 0,1 M – toluen (theo thể tích với tỷ lệ 1:1). Kết quả thực nghiệm được trình bày trên bảng 2.

Kết quả bảng 2 cho thấy hiệu ứng tăng cường chiết giảm dần từ La đến Eu. Đối với hệ đơn tác nhân chiết PC88A, quá trình chiết theo cơ chế trao đổi ion nên các NTĐH ở cuối dãy có

Bảng 2: Hiệu ứng tăng cường chiết S_k của NTĐH nhẹ bằng hỗn hợp TPPO và PC88A

NTĐH	La	Nd	Sm	Eu
D hoặc S_k				
D (TPPO)	0,016	0,046	0,015	0,092
D (PC88A)	0,051	0,115	0,185	0,205
D (TPPO+PC88A)	0,078	0,210	0,226	0,325
S_k	0,064	0,059	0,053	0,039

bán kính ion nhỏ hơn sẽ tạo phức bền hơn có hệ số phân bố D lớn hơn; trong khi đó đối với hệ đơn tác nhân chiết TPPO tạo solvat có giá trị hệ số phân bố D nhìn chung kém hơn.

3. Ảnh hưởng của tỉ lệ TPPO/PC88A đến hệ số tăng cường chiết S_k của các NTĐH nhẹ

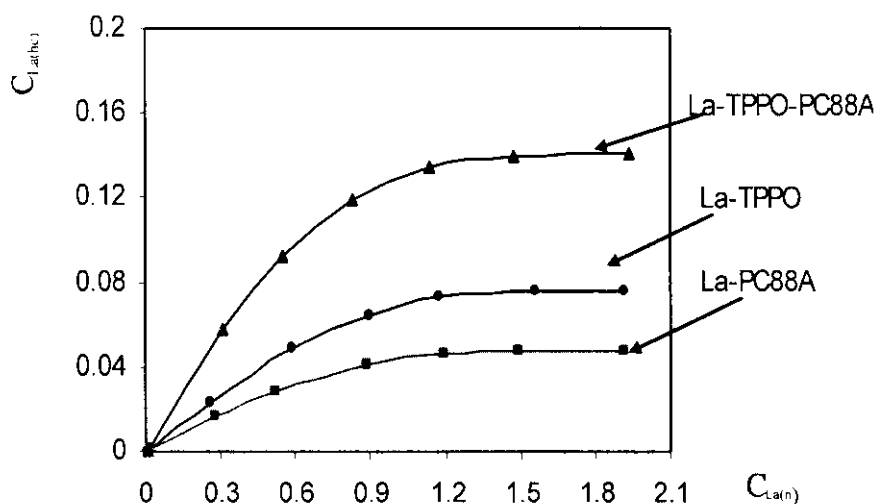
Tỷ lệ TPPO/PC88A	Tỷ lệ TPPO/PC88A				
	6/1	3/1	1/1	1/3	1/6
S_k của NTĐH					
S_k (La)	0,041	0,057	0,064	0,052	0,047
S_k (Nd)	0,038	0,053	0,059	0,051	0,034
S_k (Sm)	0,035	0,037	0,055	0,046	0,029
S_k (Eu)	0,003	0,008	0,039	0,013	0,004

Từ bảng 3 có thể nhận thấy tỉ lệ TPPO/PC88A ảnh hưởng đến hiệu ứng tăng cường chiết khá mạnh. Hiệu ứng cường chiết cực đại khi tỉ lệ TPPO/PC88A đạt 1:1. Các NTĐH có hiệu ứng tăng cường chiết giảm dần theo thứ tự La, Nd, Sm, Eu khi có cùng tỉ lệ TPPO/PC88A, điều này tương tự với nghiên cứu trước đây của hệ TBP/PC88A.

4. Đường đẳng nhiệt chiết của La trong hệ TPPO, PC88A, TPPO+PC88A từ môi trường axit nitric.

Điều kiện thí nghiệm như sau: nồng độ ban đầu của các dung dịch $Ln(NO_3)_3$ là 0,1 M, nồng độ dung dịch HNO_3 cân bằng 0,5 M. Tác nhân chiết TPPO - 0,1 M + PC88A - 0,1 M được pha loãng trong toluen với tỉ lệ TPPO/PC88A thay đổi: 1/6; 1/3; 1/1; 3/1; 6/1 (theo thể tích). Kết quả thực nghiệm được trình bày trên bảng 3.

Đường đẳng nhiệt chiết là đại lượng đánh giá dung lượng của hệ chiết, qua đó có thể xác định hiệu suất của quá trình chiết. Chúng tôi đã xây dựng đường đẳng nhiệt chiết của $La(NO_3)_3$ cho hệ TPPO - 0,1 M, PC88A - 0,1 M, TPPO - 0,1 M + PC88A - 0,1 M với dung môi pha loãng toluen. Thí nghiệm được tiến hành ở nồng độ axit 0,5 M, nồng độ tác nhân chiết 0,1 M và nồng độ $La(NO_3)_3$ thay đổi từ 0,1 M đến 2,0 M. Kết quả được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Đường đẳng nhiệt chiết của La với TPPO, PC88A và TPPO + PC88A

Từ hình 1, có thể nhận thấy dung lượng chiết của La lớn nhất khi tác nhân chiết là hỗn hợp của TPPO và PC88A.

IV - KẾT LUẬN

Lần đầu tiên đã nghiên cứu khả năng chiết các NTĐH nhẹ La, Nd, Sm, Eu bằng hỗn hợp triphenylphosphin oxit và axit 2-etylhexyl 2-etylhexyl photphonic từ dung dịch axit nitric.

1. Đã khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit nitric cân bằng (từ 0,25 M đến 1 M) đến hiệu ứng cường chiết S_k của hệ (TPPO - 0,1 M, PC88A - 0,1 M, TPPO - 0,1 M + PC88A - 0,1 M) - toluen trong môi trường HNO_3 . Kết quả cho thấy hệ số S_k xuất hiện ở tất cả NTĐH nhẹ và khi tăng $[H^+]$ thì S_k tăng theo.

2. Đã tiến hành khảo sát hệ số tăng cường chiết S_k của La, Nd, Sm, Eu của hệ (TPPO 0,1 M + PC88A - 0,1 M) - toluen.

3. Đã khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ TPPO/PC88A đến hệ số cường chiết S_k của các NTĐH nhẹ. Kết quả thực nghiệm cho thấy ở tỉ lệ TPPO/PC88A 1:1 hệ số cường chiết S_k cực đại.

4. Đã thiết lập đường đẳng nhiệt của La với

TPPO - 0,1 M, PC88A - 0,1 M và hỗn hợp (TPPO - 0,1 M + PC88A - 0,1 M) từ môi trường axit nitric. Kết quả cho thấy dung lượng chiết lớn nhất khi dùng hỗn hợp tác nhân chiết TPPO và PC88A.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Phạm Văn Hai. Tạp chí Hoá học, T. 36, số 4, 62 - 66 (1998).
2. Võ Quang Mai. Luận án Tiến sĩ Hoá học (2003).
3. John S. Preston & Anna C. du Preez. J. Chem. Tech. Biotechnol., 61, 159 - 165 (1994).
4. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm. Tạp chí Hóa học, T. 40, số ĐB, 116 - 122 (2005).
5. S. D. Pawar and P. M. DHADKE, extraction and separation studies of Ga(III), In(III) and Tl(III) using the neutral organophosphorous extractant, cyanex - 923. Inorganic Chemical Laboratory, Institute of Chemical Technology University of Mumbai, Matunga, Mumbai - 400 019 India (2003).