

HIỆU ỨNG TĂNG CƯỜNG CHIẾT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NHẸ (La, Pr, Nd, Sm, Eu) BẰNG HỖN HỢP TRIBUTYLPHOTPHAT VÀ AXIT 2-ETYLHEXYL 2-ETYLHEXYL PHOTPHONIC TỪ DUNG DỊCH AXIT NITRIC

Đến Tòa soạn 19-5-2003

LUU MINH ĐẠI¹, ĐẶNG VŨ MINH¹, VÕ QUANG MAI²

¹Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Sư phạm Huế

SUMMARY

The extraction of rare earth elements (La, Pr, Nd, Sm, Eu) by mixture of n-tributylphosphate 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, the n-tributylphosphate / 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid ratio,... on the S_k has been reported.

The synergistic effects of rare earths has been investigated at the nitric acid concentration 0.2M; the formulation of complexes of rare earths with n-tributylphosphate and 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid has also been presented by using the IR, UV and raman analysis methods.

I - MỞ ĐẦU

Chiết các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) bằng các tác nhân tributylphotphat (TBP), triizoamylphotphat (TiAP), axit di-2-etylhexyl photphoric (HDEHP) từ các môi trường nitric, tricloaxetic đã được nghiên cứu trong các công trình [1 - 4]. Gần đây cơ chế chiết của Ce(IV) với axit 2-etylhexyl 2-etylhexyl photphonic (PC88A) trong môi trường axit sunfuric cũng đã được mô tả [5].

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

II - PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

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

- Tác nhân chiết là TBP, sản phẩm của hãng BDH Chemicals Ltd Poole (Anh) có độ sạch 98% và PC88A (PA) là sản phẩm của hãng Daihachi chemical Industry Co.Ltd (Nhật) và được dùng trực tiếp không qua xử lý làm sạch thêm.

- Dung môi pha loãng là phân đoạn dầu hỏa được chưng cất ở 170 - 210°C.

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

2. Phương pháp chiết

Phương pháp chiết các NTĐH bằng các tác nhân chiết TBP, PC88A hoặc hỗn hợp TBP 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 TBP + PC88A

Thí nghiệm được tiến hành với nồng độ ban đầu của Nd^{3+} 0,1M, tác nhân chiết 40% TBP + 40% PC88A - dầu hỏa. Nồng độ axit nitric cân bằng được thay đổi: 0,2M; 0,4M; 0,7M; 1M. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit nitric cân bằng đến hệ số cường chiết S_k được trình bày ở bảng 1.

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 $[H^+]_{cb} = 0,2M$ cho những thí nghiệm sau.

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

[HNO ₃] cân bằng	Hệ số phân bố	Nd	
		D	S_k
0,2 M	D (TBP)	0,005	0,30
	D (PC88A)	0,170	
	D (TBP + PC88A)	0,350	
0,4 M	D (TBP)	0,019	0,37
	D (PC88A)	0,090	
	D (TBP + PC88A)	0,256	
0,7 M	D (TBP)	0,029	0,47
	D (PC88A)	0,022	
	D (TBP + PC88A)	0,150	
1 M	D (TBP)	0,031	0,49
	D (PC88A)	0,001	
	D (TBP + PC88A)	0,099	

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

Thí nghiệm được tiến hành với nồng độ ban đầu của các dung dịch $Ln(NO_3)_3$ là 0,1M, nồng độ dung dịch HNO₃ cân bằng 0,2M.

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

NTĐH D hoặc S_k	La	Pr	Nd	Sm	Eu
D (TBP)	0,015	0,007	0,005	0,030	0,008
D (PC88A)	0,014	0,100	0,170	0,310	0,573
D (TBP+PC88A)	0,111	0,250	0,350	0,527	0,766
S_k	0,58	0,37	0,30	0,19	0,12

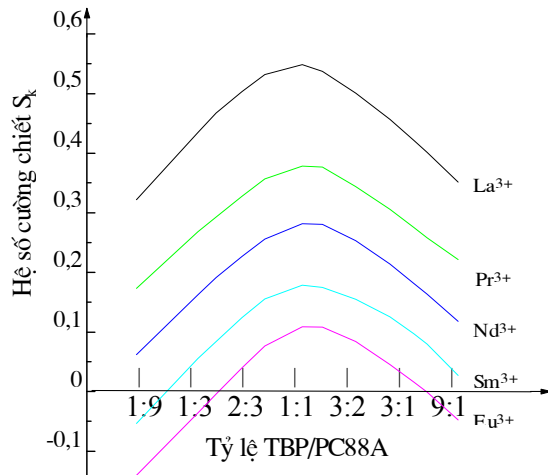
Tác nhân chiết là hỗn hợp 40% TBP + 40% PC88A - dầu hỏa. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên bảng 2. Bảng 2 cho thấy hiệu ứng tăng cường chiết giảm dần từ La đến Eu. Đối với hệ đơn tác nhân chiết PC88A, quá trình

chiết theo cơ chế trao đổi ion nên các NTĐH ở cuối dãy có 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 TBP tạo solvat có giá trị hệ số phân bố D nói chung kém hơn.

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

Điều kiện thí nghiệm như sau: nồng độ ban đầu của các dung dịch $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ là 0,1M, nồng độ dung dịch HNO_3 cân bằng 0,2 M. Tác nhân chiết TBP + PC88A được pha loãng trong 20% dầu hỏa với tỷ lệ TBP/PC88A thay đổi: 1/9; 1/3; 2/3; 1/1; 3/2; 3/1; 9/1 (theo thể tích). Kết quả thực nghiệm được trình bày trên hình 1.

Từ dạng các đường cong trên hình 1, có thể nhận thấy tỷ lệ TBP/PC88A ảnh hưởng đến hiệu ứng tăng cường chiết khá mạnh. Hiệu ứng cường chiết cực đại khi tỷ lệ TBP/PC88A đạt 1 : 1. Các NTĐH nhẹ cuối dãy có hiệu ứng tăng cường chiết nhỏ hơn các NTĐH nhẹ đầu dãy khi có cùng tỷ lệ TBP/PC88A.

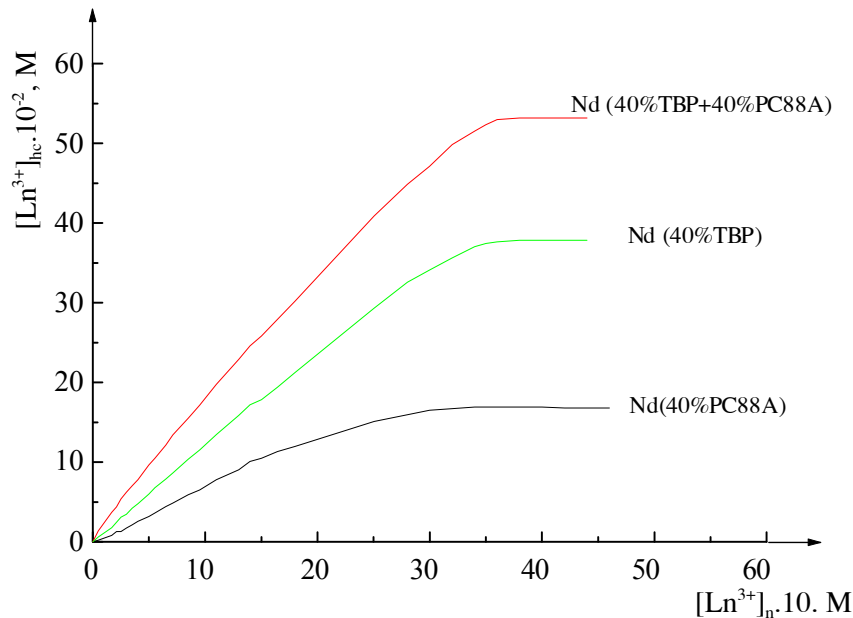


Hình 1: Ảnh hưởng của tỷ lệ TBP/PC88A đến S_k

4. Đường đẳng nhiệt chiết của Nd trong hệ TBP + PC88A từ môi trường axit nitric

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

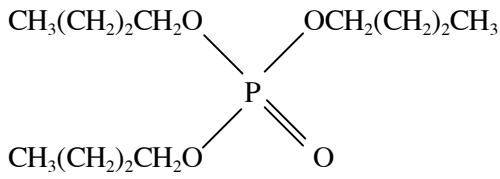
tôi đã xây dựng đường đẳng nhiệt chiết của Nd cho hệ 80% TBP+PC88A - dầu hỏa. Thí nghiệm được tiến hành ở tỷ lệ của TBP/PC88A là 1 : 1. Kết quả được trình bày trên hình 2. Từ hình 2, có thể nhận thấy dung lượng chiết của Nd lớn nhất khi tác nhân chiết là hỗn hợp của TBP và PC88A.



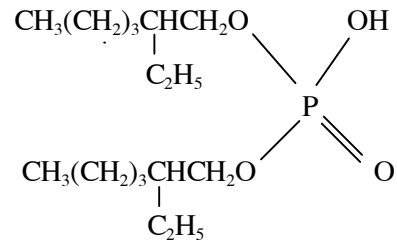
Hình 2: Đường đẳng nhiệt chiết của Nd hệ $\text{Ln}^{3+} / (40\% \text{TBP} + 40\% \text{PC88A})$ - dầu hỏa - HNO_3

5. Xác định khả năng tạo phức của NTĐH với các tác nhân chiết TBP, PC88A, hỗn hợp TBP + PC88A bằng phổ hồng ngoại, tử ngoại và raman

TBP và PC88A có công thức cấu tạo như sau:



TBP: tributylphosphat



PC88A: axit 2-etylhexyl 2-etylhexyl photphonic

Trên phổ hồng ngoại của PC88A, ở vùng tần số cao, xuất hiện các dải hấp thụ vùng 2900 cm^{-1} , các dải hấp thụ này thuộc dao động hóa trị của các nhóm CH_3 , CH_2 .

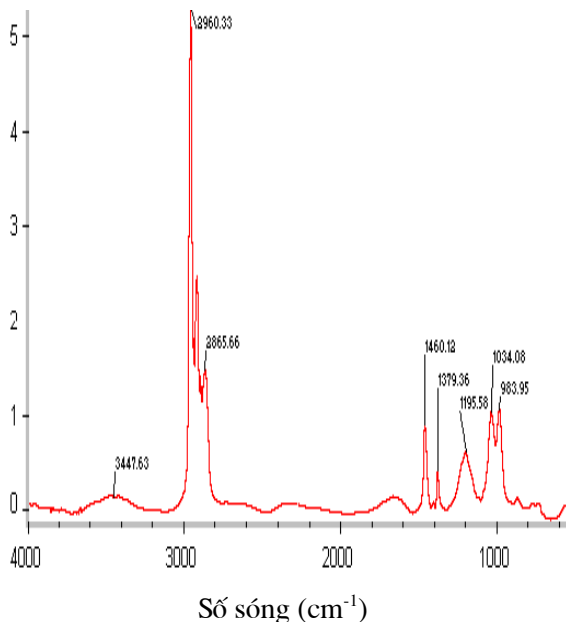
Dải hấp thụ ở 1657 cm^{-1} ứng với dao động biến dạng của nhóm OH. Dải hấp thụ ở 1196 cm^{-1} của các nhóm $\text{P}=\text{O}$. Các dải hấp thụ ở 1034 và 984 cm^{-1} của nhóm $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ và $\text{P}-\text{O}-\text{H}$.

Trên phổ hồng ngoại của Nd với PC88A, cường độ và tần số của dải hấp thụ ứng với dao động biến dạng của nhóm OH ở vùng tần số 1657 cm^{-1} thay đổi đáng kể (1667 cm^{-1}). Điều đó chứng tỏ proton của nhóm OH bị tách ra và nguyên tử oxi sẽ liên kết với Nd tạo nên phức theo cơ chế trao đổi cation giữa Nd và PC88A.

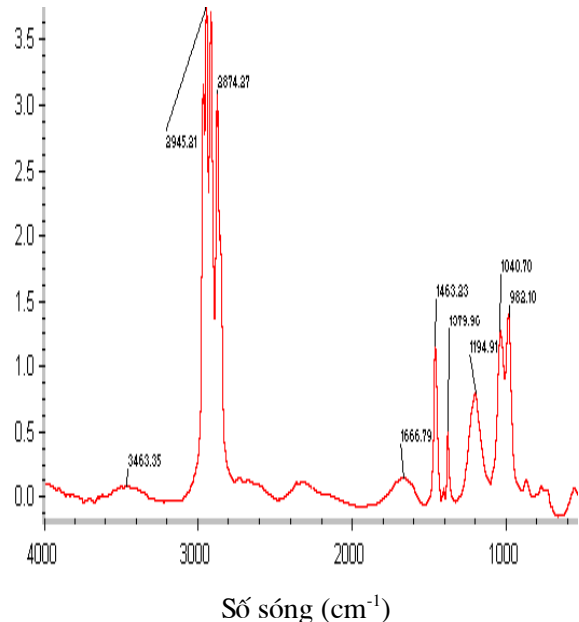
Dải hấp thụ của nhóm $\text{P}=\text{O}$ ở 1196 cm^{-1} trong phổ hồng ngoại của PC88A bị giảm về phía tần số thấp trong quá trình tạo phức do oxi của nhóm $\text{P}=\text{O}$ tương tác với Nd. Chính sự tạo phức này đã làm giảm mật độ electron ở nguyên tử photpho nên đã làm yếu đi liên kết $\text{P}=\text{O}$, dẫn đến làm giảm tần số dao động hóa trị của liên kết.

Dải hấp thụ của liên kết $\text{O}-\text{Nd}$ ở vùng tần số thấp không thấy trên phổ hồng ngoại của Nd và PC88A nhưng trên phổ raman đã thấy xuất hiện vạch phổ ở $491,1\text{ cm}^{-1}$.

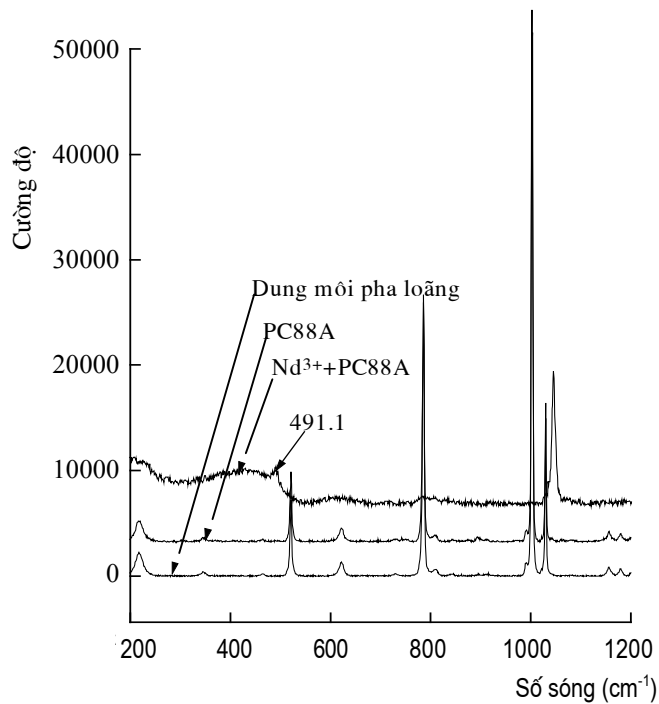
Kết quả phổ hồng ngoại và raman đã chứng tỏ có sự tạo phức xảy ra theo cơ chế trao đổi cation giữa Nd và PC88A. Trên phổ hồng ngoại của Nd với TBP và PC88A ta cũng thấy có sự tạo phức tương tự.



Phổ hồng ngoại của PC88A



Phổ hồng ngoại của $\text{Nd}^{3+} + \text{PC88A}$

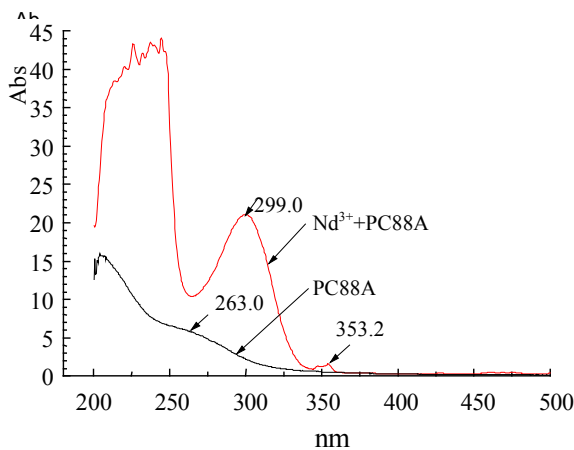


Phổ raman

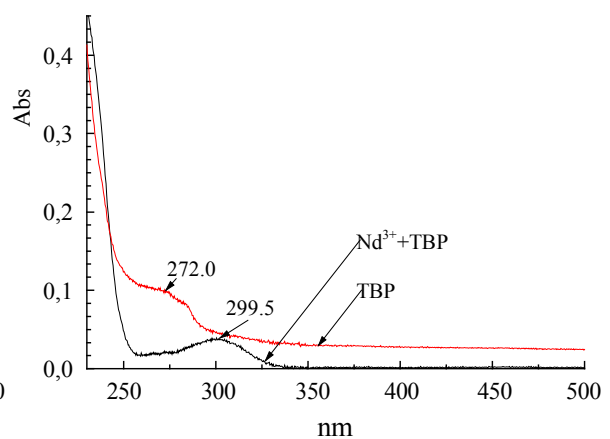
Trên phổ tử ngoại của Nd^{3+} với TBP đã chứng tỏ có sự tạo phức vì đối với ligan TBP xuất hiện cực đại hấp thụ 272 nm nhưng khi tạo phức cực đại này dịch chuyển lên 299,5 nm.

Trên phổ tử ngoại của Nd^{3+} với PC88A cũng chứng tỏ có sự tạo phức vì đối với ligan

PC88A xuất hiện cực đại hấp thụ 263 nm nhưng khi tạo phức cực đại này dịch chuyển lên 299 nm và 353,2 nm. Điều này được giải thích là khi Nd^{3+} dính vào oxi của nhóm OH làm phân cực liên kết π của P=O nên xuất hiện 2 cực đại trên.



Phổ tử ngoại của (Nd^{3+} + PC88A)



Phổ tử ngoại của (Nd^{3+} + TBP)

IV - KẾT LUẬN

Lần đầu tiên đã nghiên cứu khả năng chiết các NTĐH nhẹ La, Pr, Nd, Sm, Eu bằng hỗn hợp tributylphosphat 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 0,2 M đến 1 M) đến hiệu ứng cường độ chiết S_k của hệ (40%TBP + 40%PC88A) - dầu hỏa 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, Pr, Nd, Sm, Eu của hệ (40%TBP + 40%PC88A) - dầu hỏa.

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

4. Đã thiết lập đường đẳng nhiệt của Nd với TBP, PC88A và hỗn hợp (TBP + PC88A) từ môi trường axit nitric. Kết quả cho thấy dung lượng chiết lớn nhất khi dùng hỗn hợp tác nhân chiết TBP và PC88A.

5. Đã xác định được khả năng tạo phức của

NTĐH với các tác nhân chiết TBP, PC88A, hỗn hợp TBP + PC88A bằng phổ hồng ngoại, tử ngoại và raman.

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ của Chương trình nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực khoa học tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Phạm Văn Hai. Tạp chí Hóa học, T. 36, số 4, Tr. 62 - 66 (1998).
2. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Võ Văn Tân. Tạp chí Hóa học, T. 37, số 4, Tr. 60 - 63 (1999).
3. Võ Văn Tân. Nghiên cứu tách phân chia đất hiếm Murren Hum bằng phương pháp chiết với tributylphosphat, axit di-(2-etylhexyl) photphoric, Luận án Tiến sĩ Hóa học (2001).
4. John S. Preston & Anna C. du Preez. J. Chem. Tech. Biotechnol., Vol. 61, P. 159 - 165 (1994).
5. Lê Bá Thuận, Hoàng Nhuận, Lưu Xuân Định, Vũ Đăng Độ. Tạp chí Hóa học, T. 40, số ĐB, Tr. 116 - 122 (2002).