

XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN CỦA PHỨC CHẤT TRIPHENYLPHOSPHIN OXIT-YTRI TỪ MÔI TRƯỜNG AXIT NITRIC

Đến Tòa soạn 8-9-2006

LUU MINH ĐẠI, ĐÀO NGỌC NHIỆM

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học & Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

The study on solvent extraction of rare earth elements such as Nd, Y from nitric acid solutions with triphenylphosphin oxide (TPPO) has been studied. The influence of various factors such as concentrations of Triphenylphosphin oxide, nitric acids and rare earth elements on the distribution coefficient has been studied. The formulation of extracted complex has also been presented by using the method of ICP analysis [2].

I - MỞ ĐẦU

Khả năng chiết các nguyên tố đất hiếm như Nd, Y bằng TPPO từ dung dịch axit nitric đã được nghiên cứu [4].

Trong bài báo này chúng tôi thông báo một số kết quả về khả năng tạo phức, thành phần phức chất được chiết của Y bằng TPPO từ môi trường axit nitric.

II - THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

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

- Tác nhân chiết TPPO là sản phẩm của hãng Koch-Light Laboratories Ltd. (Anh) có độ sạch 98,5%, dung môi pha loãng, CH₃COOH, NaOH, DTPA, Arsenazô(III) đều có độ sạch PA.

2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp chiết các NTĐH bằng tác nhân chiết TPPO được tiến hành trên phễu chiết có dung tích 20 ml. Tỷ lệ thể tích pha nước và pha hữu cơ là 1:1. Thời gian chiết và phân pha là

5 phút. Sau khi tách riêng biệt hai pha, nồng độ Y trong pha nước và pha hữu cơ (sau khi giải chiết) được xác định bằng phương pháp chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn DTPA với thuốc thử Arsenazô(III) và Phương pháp phân tích Plasma (ICP) trên máy Packing Emmer-9000 (Đức).

- Xác định nồng độ axit HNO₃ trong pha nước bằng dung dịch NaOH với chỉ thị metyl da cam.

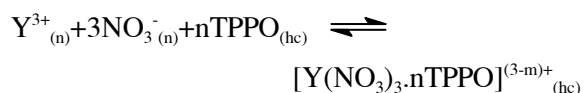
- Phổ hồng ngoại được ghi trên máy Impact 410-Nicolet(Mỹ).

- Phổ tử ngoại được ghi trên máy Shimadzu-6800 (Nhật Bản).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Thành phần của phức chất Y³⁺ được chiết trong hệ TPPO từ môi trường axit nitric

Trong hệ Y(NO₃)₃/(TPPO)/HNO₃, nguyên tố đất hiếm Y³⁺ được chiết vào pha hữu cơ theo phản ứng sau:



Khi hệ đạt trạng thái cân bằng ta có hệ thức:

$$K_{cb} = \frac{[Y(NO_3)_3 \cdot n[TPPO]^{(3-m)+}]_{(hc)}}{[Y^{3+}]_{(n)} \cdot [TPPO]_{(hc)}^n \cdot [NO_3^-]_{(n)}^3}$$

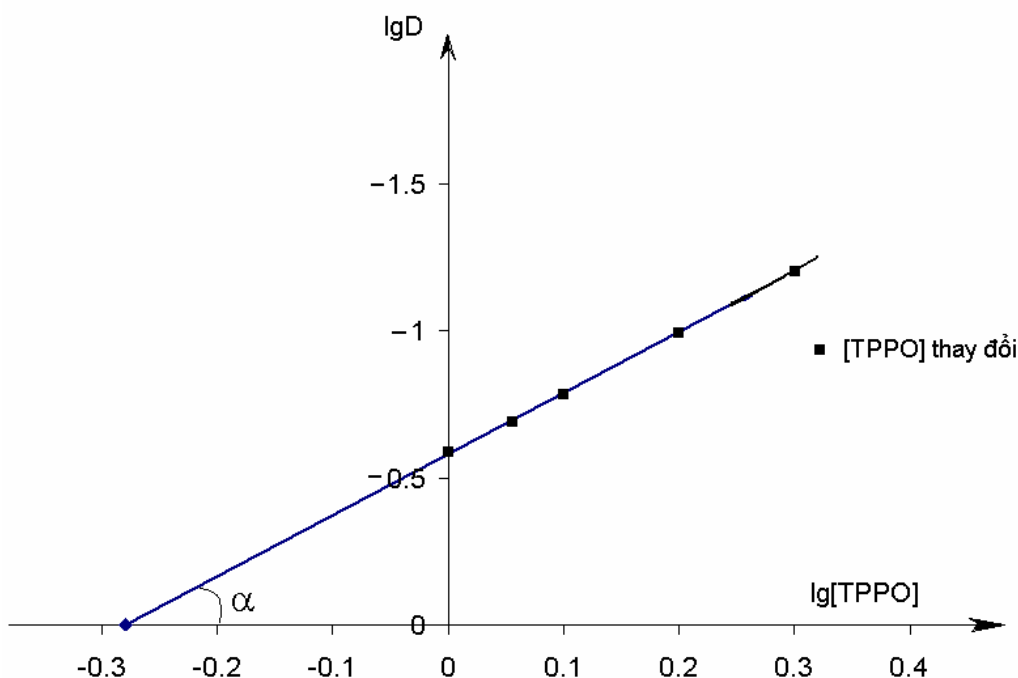
$$= \frac{D}{[TPPO]_{(hc)}^n \cdot [NO_3^-]_{(n)}^3}$$

Suy ra $\lg D = \lg K_{cb} + 3\lg[NO_3^-]_{(n)} + n\lg[TPPO]_{(hc)}$.

Ở nhiệt độ không đổi $\lg K_{cb} = A$, (A là hằng số), khi $\lg[NO_3^-]_{(n)} = B$, (B là hằng số). Giá trị n là hệ số góc của đồ thị của hàm số $\lg D = f(\lg[TPPO])$.

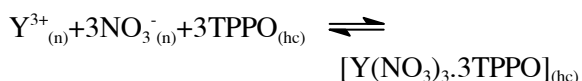
Khi nồng độ Y^{3+} rất nhỏ, nồng độ phức tạo thành có thể bỏ qua, nồng độ các chất ban đầu của nó được lấy bằng nồng độ cân bằng của tác nhân chiết. Phương pháp phân tích Plasma (ICP) đã được áp dụng để xác định một cách chính xác nồng độ của Y^{3+} ở pha nước và pha hữu cơ.

Do đó, trong thí nghiệm xác định thành phần phức chất được chiết của Y^{3+} , để tìm n cho phương trình phản ứng trên, chúng tôi đã sử dụng các dung dịch ban đầu Y^{3+} với nồng độ 0,0005M. Trị số n chính là hệ số góc của đồ thị $\lg D = f(\lg[TPPO])$. Kết quả được trình bày dưới dạng đồ thị trên hình 1.



Hình 1: Sự phụ thuộc $\lg D$ vào $\lg[TPPO]$

Phép tính hệ số góc của các đường thẳng trên hình 1 đã cho thấy sự phụ thuộc của $\lg D$ vào $\lg[TPPO]$ là tuyến tính và có hệ số góc $\tan \alpha = 3$ ($n=3$). Do đó phức của Y được chiết vào pha hữu cơ sẽ là $Y(NO_3)_3 \cdot 3TPPO$. Vậy quá trình chiết Y^{3+} bằng TPPO trong môi trường axit nitric xảy ra theo phương trình phản ứng:

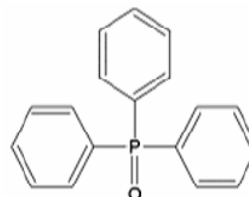


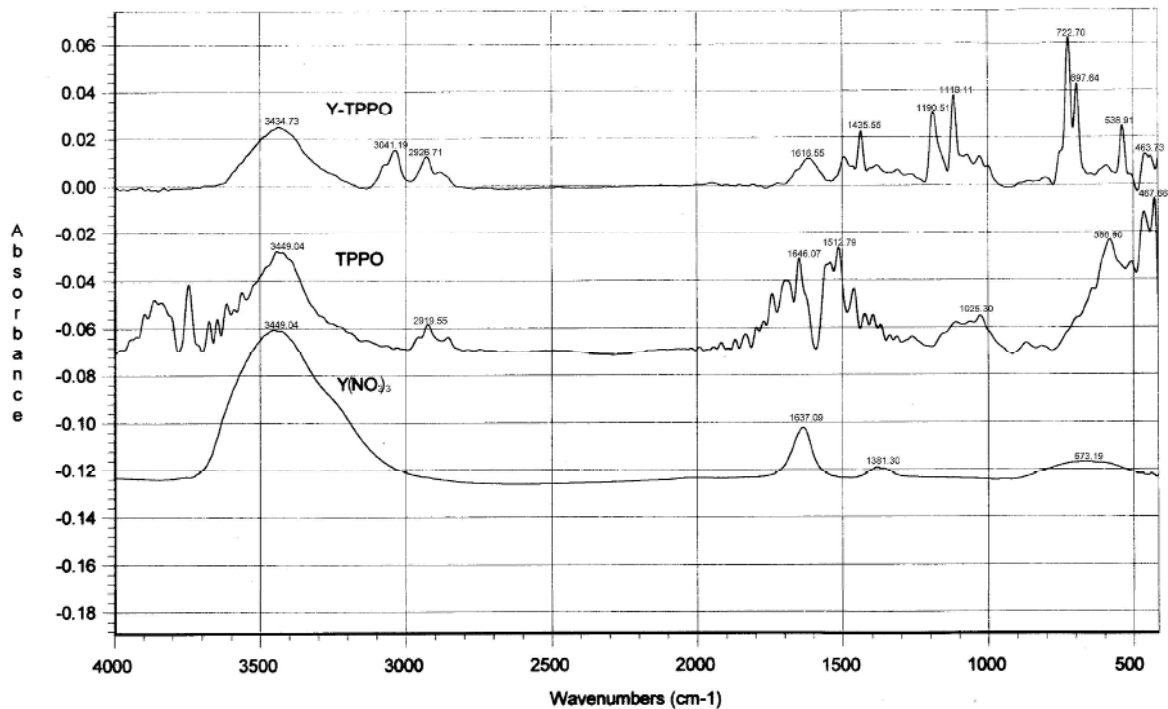
Trong phức chất $Y(NO_3)_3 \cdot 3TPPO$, nguyên tử Y có thể tạo liên kết với ba gốc NO_3^- và solvat

với ba phân tử TPPO.

2. Khả năng tạo phức của Y^{3+} với tác nhân chiết TPPO bằng phổ hồng ngoại và tử ngoại

TPPO có công thức cấu tạo như sau:





Hình 2: Phổ hồng ngoại của Y(NO₃)₃-TPPO, TPPO, Y(NO₃)₃

Trên phổ hồng ngoại của Y(NO₃)₃, ở vùng tần số cao 3449,04 cm⁻¹ là vùng dao động của nhóm (-OH) của H₂O, dải hấp thụ ở 1637,09 và 1381,30 cm⁻¹ là phổ hấp thụ đặc trưng của hợp chất nitrat, dải hấp thụ 673,19 cm⁻¹ là phổ hấp thụ của Y.

Trên phổ hồng ngoại của TPPO/toluen, ở vùng tần số cao 3449,04 cm⁻¹ là vùng dao động của nhóm (-OH) của H₂O, dải hấp thụ ở 2919,55 cm⁻¹ là vùng dao động hóa trị của nhóm (-CH₃) của toluen, dải hấp thụ ở 1646,07 và 1512,79 cm⁻¹ là vùng dao động đặc trưng của các nhóm (C₆H₅-) của TPPO và toluen, dải hấp thụ của nhóm (-P=O) ở 1025,30 cm⁻¹.

Trên phổ hồng ngoại của Y(NO₃)₃-TPPO/Toluen. Ở vùng tần số cao gần như không có biến đổi 3434,73 cm⁻¹ là vùng dao động của nhóm (-OH) của H₂O, dải hấp thụ ở 2926,71 cm⁻¹ là vùng dao động hóa trị của nhóm (-CH₃) của toluen, dải hấp thụ của nhóm (C₆H₅-) có sự chuyển dịch từ 1646,07 và 1512,79 cm⁻¹ (trong phổ hồng ngoại của TPPO/Toluen) đến 1616,55 và 1435,55 cm⁻¹(trong phổ hồng ngoại của

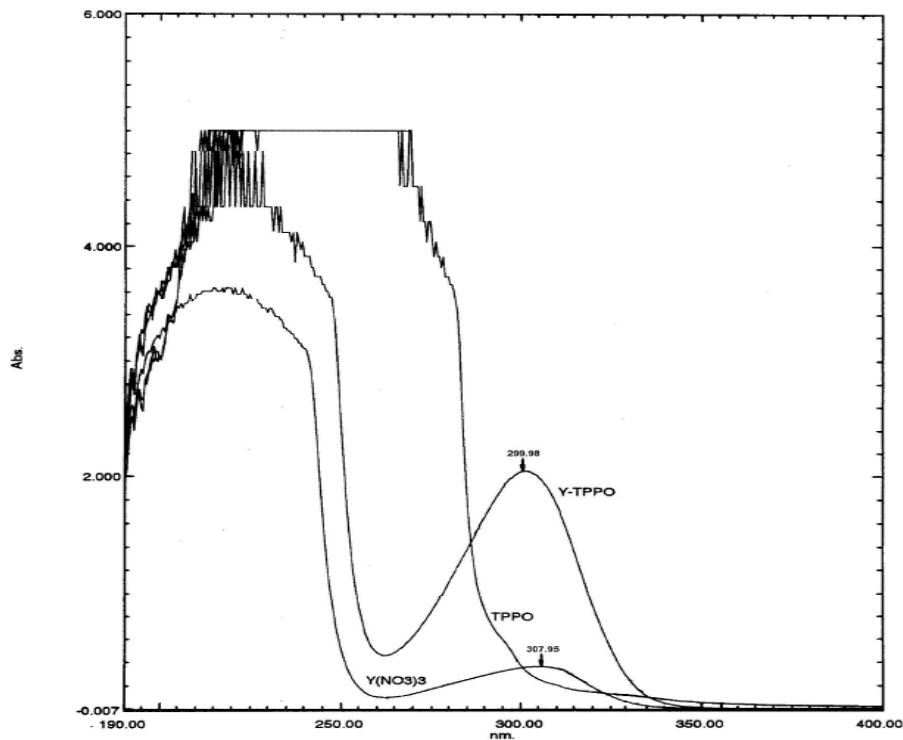
Y(NO₃)₃-TPPO/toluen), có sự chuyển dịch lớn từ 673,19 cm⁻¹(trong phổ hồng ngoại của Y(NO₃)₃) đến 697,64 cm⁻¹ (trong phổ hồng ngoại của Y(NO₃)₃-TPPO/Toluen) và có sự chuyển dịch từ 586,9 cm⁻¹ (trong phổ hồng ngoại của TPPO/Toluen) đến 538,9 cm⁻¹ (trong phổ hồng ngoại của Y(NO₃)₃-TPPO/Toluen) và dải hấp thụ của nhóm (-P=O) có chuyển dịch từ 1025,3 cm⁻¹ (trong phổ hồng ngoại của TPPO/Toluen) đến 1118,11 cm⁻¹ (trong phổ hồng ngoại của Y(NO₃)₃-TPPO/Toluen), các sự chuyển dịch này có thể do các cặp electron tự do của oxi trong nhóm (-P=O) tương tác với Y³⁺. Do sự tạo phức này làm giảm mật độ electron ở nguyên tử photpho, làm yếu liên kết giữa O và P trong nhóm (-P=O) dẫn đến sự chuyển dịch các tần số dao động ở trên.

Trên phổ tử ngoại của Y(NO₃)₃ có một cực đại ở 307,95 nm, trên phổ tử ngoại của TPPO thì không thấy xuất hiện cực đại nào, còn trên phổ tử ngoại của Y(NO₃)₃-TPPO có một cực đại ở 299,98 nm.

Trên phổ tử ngoại ta thấy có sự chuyển dịch từ 307,95 nm (trong phổ tử ngoại của Y(NO₃)₃)

về 299,98 nm (trong phổ tử ngoại của $Y(NO_3)_3$ -TPPO) từ sự chuyển dịch trên có thể khẳng định có sự tạo phức của Y^{3+} với tác nhân chiết TPPO.

Từ phổ hồng ngoại và phổ tử ngoại chúng tỏ rằng có sự tạo phức của Y^{3+} với tác nhân chiết TPPO trong môi trường axit nitric.



Hình 3: Phổ tử ngoại của $Y(NO_3)_3$ -TPPO, TPPO, $Y(NO_3)_3$

IV - KẾT LUẬN

1. Lần đầu tiên xác định thành phần của phức được chiết trong hệ TPPO/Toluen từ môi trường axit nitric chứa Y là $Y(NO_3)_3 \cdot 3TPPO$. Trong phức chất $Y(NO_3)_3 \cdot 3TPPO$ thì nguyên tử Y có thể tạo liên kết với ba gốc NO_3^- và solvat với ba phân tử TPPO.

2. Đã xác định khả năng tạo phức của Y với tác nhân chiết TPPO bằng phổ hồng ngoại và tử ngoại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đình Triệu. Các phương pháp phân

tích vật lý & hóa lý, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật - Hà Nội (2001).

2. Võ Quang Mai. Luận án tiến sĩ Hóa học. Viện Hóa học (2005).

3. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Võ Quang Mai. Tạp Chí Hóa học, T. 41, số 4, Tr. 97 - 101 (2003).

4. 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).