NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT TRAO ĐỔI ION CỦA Pr, Nd TRÊN CỘT TRONG NHỮNG HỆ ĐỆM CITRAT HOẶC AXETAT VÀ ỨNG DỤNG ĐỂ TÁCH TINH KHIẾT

GS I. NGUYỄN TRỌNG UYỂN, LÊ HÙNG, PTS. NGUYỄN ĐÌNH BẢNG
PTS. CHU XUÂN ANH, ĐỖ TUẤN HÙNG

Axit etylendiamindisucxinnic (EDDS) có khả năng tạo phức bền với một số kim loại chuyển tiếp cũng như đối với các nguyên tố lantanit [1,2].

Mac-tư-nen-kô và các cộng tác viên [3,4] đã xem xét khả năng sử dụng EDDS làm tác nhân rửa khi tách sắc ký trao đổi ion hỗn hợp Pr, Nd.

Công trình này kiểm tra lại các kết luận của công trình trước đây [5] trong điều kiện thí nghiệm tiến hành trên cột.

Do tính điển hình của cặp Pr—Nd trong phân nhóm lantanit nhẹ và khả năng phân tích cho phép tiến hành tách sắc ký trên cột đối với cặp Pr và Nd.

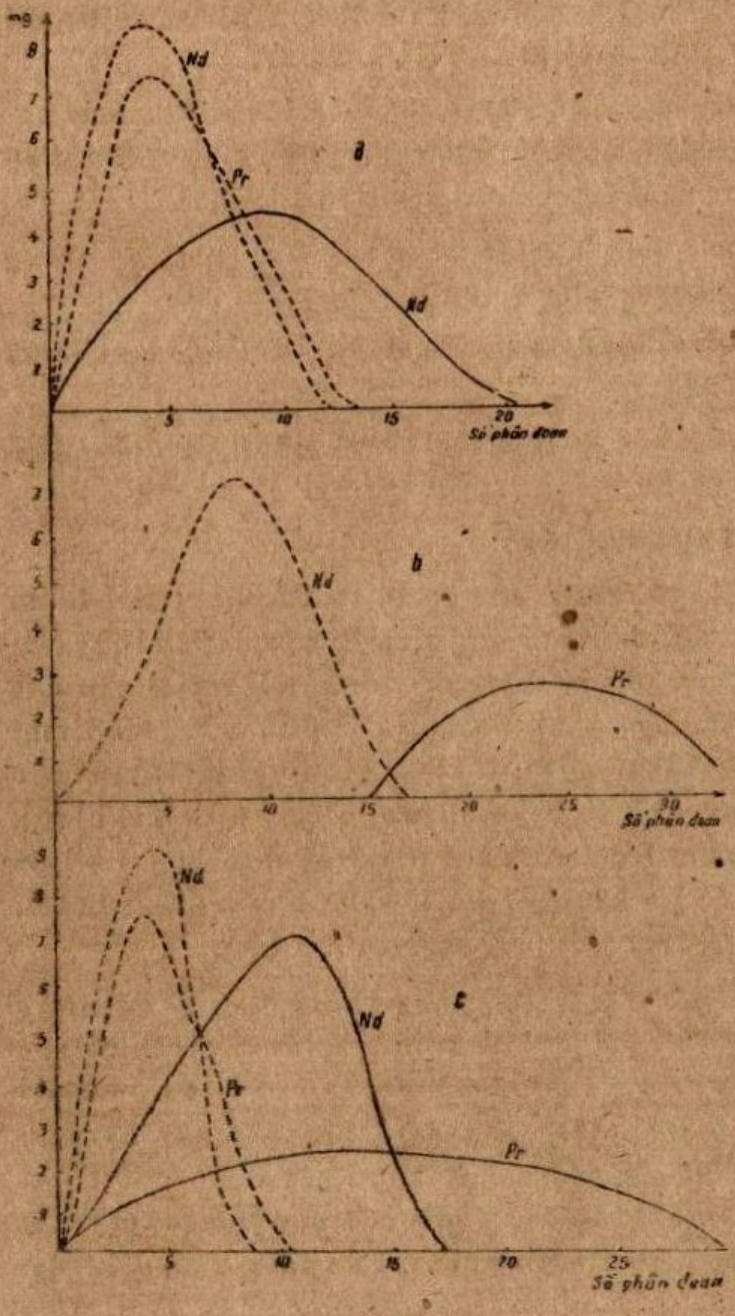
PHẦN THỰC NGHIỆM

Các dung dịch muối $PrCl_3$, $NdCl_3$ gốc được chuẩn bị từ các oxyt đất hiếm có độ tinh khiết cao (99,9%) và HCl tinh khiết. Dung dịch được cô cách thủy cẩn thận để có pH = 5—5,5. Các dung dịch pha ở nồng độ 15mg/ml. Độ chuẩn các dung dịch gốc được kiểm tra bằng phương pháp Complexon [6,7]. Etylendiamindisucxinic được tổng hợp trong phòng thí nghiệm [8]. Các dung dịch đệm được chuẩn bị từ dung dịch amoniac và các axit tinh khiết tương ứng [9]. pH chính xác của các dung dịch đệm được kiểm tra trên máy pH điện cực kép Philips P.W 9409/2131 ở nhiệt độ xác định. Nhựa Ambelit IR 120 dạng amoni cỡ hạt L, 12—0,17 nm. Độ ẩm 26%. Dung lượng trao đổi 3,92mg/lg nhựa khô.

Phương pháp thực nghiệm được tiến hành như sau: Dung dịch gồm 1mg lantanit + 25ml dung dịch EDDS 0,025 M. Dung dịch được xác định pH chính xác sau đó được định mức trong bình định mức 50ml bằng dung dịch đệm có pH thích hợp. Cho dung dịch chảy qua cột trao đổi 2 lớp bằng thủy tinh, đường kính cột nhựa là 0,5 cm, dài 25cm, trong chứa 2g nhựa. Cột được giữ ở $t° = 30°C \pm 1$ bằng máy điều nhiệt (Thermostat U_1). Tốc độ chảy qua cột là 1ml/cm²/ph. Cột được rửa tiếp tục bằng hỗn hợp dung dịch EDDS 0,0125 M và dung dịch đệm cho đến khi các lantanit được giải hấp hết. Mỗi phân đoạn nước rửa là 10ml. Các phân đoạn được phá phức bằng hỗn hợp axit HNO_3 và $HClO_4$, điều chỉnh pH dung dịch về 4, định mức trong bình định mức 25ml bằng nước cất. Sau đó hút ra 0,5ml, định mức trong bình định mức 10ml bằng dung dịch đệm amoni axêtat

pH = 4 và 0,5ml asenazo III 0,1%. Đo trắc quang trên máy Speckon ở bước sóng 640 nm. Dựa vào đường chuẩn xác định được hàm lượng lantanit giải hấp ra ở mỗi phân đoạn.

Phương pháp thực nghiệm tách tinh khiết cặp didim được tiến hành như sau: Hỗn hợp lantanit gồm 1mg $NdCl_3$ và 1/2mg $PrCl_3$, dung dịch EDDS 0,0125 M, dung dịch đệm ở các pH thích hợp được đội qua cột, tốc độ chảy, nhiệt độ cột, nước hứng ở mỗi phân đoạn, cách xử lý dung dịch tiến hành như ở phần trên. Dung dịch được đo trên máy trắc quang VSU 2D ở dạng phức Complecxonat để xác định Pr và Nd.



Hình 1

Đường cong giải hấp Nd, Pr trong hệ đệm amoni axetat và amoni citrát ở các pH, 4,4,5 và 5

Hàm lượng lantanit ở mỗi phân đoạn được tính theo công thức sau:

$$M = \frac{a \times 25}{0,5 \times 1000} = \frac{a}{20} \text{ mg}$$

a: lượng lantanit có trong 10ml dungdịch đem đo mật độquang (tính theo mg),

M: lượng lantanit có trong mỗi phân đoạn (tính theo mg)

KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Kết quả giải hấp Nd và Pr trình bày trên hình 1.

Hình 1a cho thấy khisử dụng dung dịch EDDS 0,0125 M làm nước rửa với dung dịch đệm amoni axetat pH = 4 chỉ có Nd được giải hấp. Sau 20 phân đoạn toàn bộ Nd đi ra khỏi cột. Ở các điều kiện như trên sau 54 phân đoạn không thấy Pr giải hấp ra. Đối với hệ đệm citrat tình hình có khác.

Nd và Pr được rửa ra ngay từ phân đoạn đầu, sau 12 phân đoạn Nd giải hấp ra hết, còn Pr sau 14 phân đoạn cũng được rửa ra hoàn toàn. Đường cong giải hấp của Nd và Pr ở hệ đệm citrat có dạng gần giống nhau và cực đại gần ngang nhau. So với Nd trong hệ đệm axetat, đườngcong trong hệ đệm citrat gọn hơn, cực đại lớn hơn.

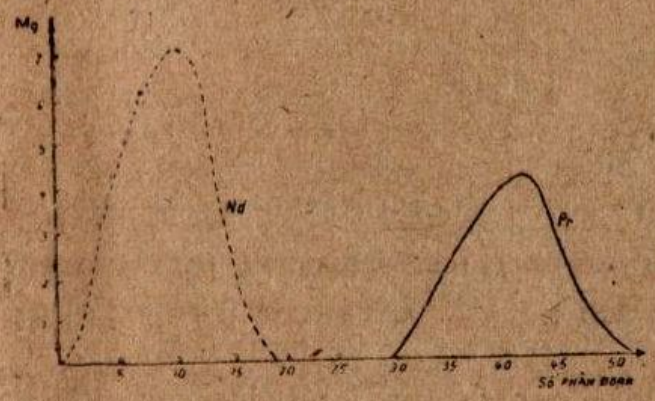
Hình 1b cho thấy khi nâng pH lên 4,5 thì sau 16 phân đoạn Pr mới bắt đầu giải hấp và toàn bộ lượng Pr ra khỏi cột sau 38 phân đoạn còn Nd ra ngay từ đầu và kết thúc sau 17 phân đoạn.

Hình 1c cho thấy trong hệ đệm axetat ở pH = 5 Pr và Nd giải hấp ra ngay từ phân đoạn đầu. Nd sau 17 phân đoạn ra hết khỏi cột. Đường cong giải hấp cho thấy Nd ra tập trung, cực đại đồ thị cao và phân bố cân đối, đồ thị của Pr giải ra rộng và cực đại thấp.

Ở điều kiện như trên trong hệ đệm citrat Pr và Nd giải hấp ra càng nhanh hơn. Chỉ sau 7 phân đoạn Nd đã ra hết khỏi cột, Pr sau 9 phân đoạn đã đi ra khỏi cột hoàn toàn. Cũng giống như ở điều kiện pH = 4, ở pH = 5 đồ thị hệ đệm citrat của Pr, Nd cực đại cao, gần trùng nhau và so với đồ thị trong hệ đệm axetat thì đồ thị trên gọn hơn, cân đối hơn và cực đại lớn hơn.

Như vậy khi dùng đệm citrat Pr. Nd sẽ được giải hấp nhanh và tập trung, tuy nhiên do cả hai lantanit trong điều kiện nghiên cứu đi ra khỏi cột gần như nhau nên việc tách tinh khiết không thuận lợi. Trong hệ đệm axetat ở cùng điều kiện pH thấp 2 lantaint ra khỏi cột khác nhau nhiều như đã trình bày ở trên. Vì vậy có khả năng tách tinh khiết chúng. Mặt khác khi tăng pH thì quá trình giải hấp Pr và Nd trong cả hai hệ đệm đều tăng lên đáng kể. Những vấn đề nhận xét ở trên trong điều kiện động khá phù hợp với các kết luận trong điều kiện mà công trình (5) đã nêu ra.

Từ những dữ kiện thực nghiệm trên có thể dự đoán là ở điều kiện t° = 30° C ± 1, khi sử dụng hệ đệm amoni axetat có thể tách tinh khiết cặp Pr, Nd ở pH = 4 với nước rửa tạo phức là EDDS 00125M.



Hình 2 — Đường cong giải hấp Nd và Pr trong hệ đệm amoni axêtat pH = 4 và pH = 5

Chúng tôi đã tiến hành tách tinh khiết cặp Pr, Nd trên cột theo tỷ lệ Nd : Pr = 2 : 1. Hỗn hợp gồm 1 m ∈ g $NdCl_3$ và 1/2 m ∋ g $PrCl_3$ dung dịch EDDS nồng độ 0,0125M.

Hình 2 cho thấy ở pH = 4 sau 3 phân đoạn Nd bắt đầu đi ra khỏi cột và sau 17 phân đoạn Nd ra hết. Nước rửa được tiếp tục cho chảy qua cột 16 phân đoạn nhưng Pr không giải hấp. Khi nâng pH lên 4,5 nước rửa chảy qua cột 10 phân đoạn Pr vẫn chưa giải hấp. Sau khi nâng pH = 5 Pr bắt đầu giải hấp và sau 20 phân đoạn Pr được rửa hoàn toàn.

KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu tính chất trao đổi ion cặp didim trong điều kiện động ở các giá trị pH 4, 4,5, 5 trong hệ đệm amoni axetat và amoni citrat. Khi dùng hỗn hợp dung dịch EDDS và amoni citrat để rửa, Nd và Pr ra nhanh và gọn hơn nhưng không chọn lọc. Khi dùng hỗn hợp dung dịch EDDS và amoni axetat Nd, Pr ra chậm hơn nhưng chọn lọc hơn.

Đã áp dụng kỹ thuật thay đổi pH để tách tinh khiết cặp Nd — Pr trên nhựa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Majer j., V.S. Sprunger, B. Kspecks. Chemike zvesti 20, 414–422 (1966).
2. Бавич В.А. ЖАХ. 26, 1932 (1971).
3. Мартыненко Л.И., Муратова Н.М. Ж. неорг. Химии, Вып. 3. 713 (1980).
4. Мартыненко Л. И., В. Н. Спиын, Н.М. Муратова. Ж. неорг. химии, вып. 1 260 (1980).
5. Nguyễn Trọng Uyển, Lê Hùng, Nguyễn Đình Bảng, Chu Xuân Anh. Báo cáo tại hội thảo Đất hiếm toàn quốc, tháng 12-1984, Hà Nội.
6. Саввин С.В. «Органнческие реагенты группы арсеназо III Атомиздат», 1971,292.
7. Chwarzenbach G.S., U. Hasdika «Chuẩn độ phức chất» Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật, 1979, 193.
8. John. A Hosl J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 2408 (1968).
9. Коростелев П.П. «Реактивы и растворы в металлургическом анализе» «Металлургия», 1977, 233.

ИЗУЧЕНИЕ МОБИЛЬНО–ИОННОГО ОБМЕННОГО ХАРАКТЕРА Pr, Nd В ЛИМОННОКИСЛОМ И УКСУСНОКИСЛОМ БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЧИСТОГО РАЗДЕНЛЕНИЯ

Нгуен Чонг Уен, Ле Хунг, Нгуен Динь Банг
Чу Суан Ан, До Туан Хунг

РЕЗЮМЕ

Был изучен мобильно – ионный обменной характер Pr и Nd при pH 4,4, 5,5 в аммоно–уксуснокислом и аммонолимоннокислом буферных растворах.

Когда используя смесь раствора ЭДДЯ и аммонолимоннокислого в качестве элюата Pr и Nd быстро умывались но невыбираемые.

Когда используя смесь раствора ЭДДЯ и аммоноукоунокислого в качаестве элюата, Pr и Nd медденно умывались но выбираемые. Была применена техника измеиения pH для чистого разделения Pr и Nd на ионните.

A STUDY OP MOBILE ION EXCHANGE CHARACTER Pr, Nd IN CITRAT ACETAT BUFFER SOLUTION AND IS APPLICATION FOR A PURE SEPERATION

Nguyễn Trọng Uyển, Lê Hùng, Nguyễn Đình Bảng,
Chu Xuân Anh, Đỗ Tuấn Hùng

SUMMARY

The mobile ion exchange character Pr and Nd has been studied at pH: 4, 4,5 and 5.

When the mixture of EDDS and amoni citrat was used as eluent, Pr and Nd had gone out so quickly, rather clearly but not select.

When the mixture of EDDS and amoni acetat was used as a eluent, Pr and Nd had gone out so slowly but select.

A technic of change pH was used for a pure seperation Nd and Pr on columm.

Bộ môn Hóa vô cơ

Ngày nhận bài 7-7-1985