

استخراج لانتانیدها از محلول‌های آبی به روش کروماتوگرافی استخراجی با رزین Amberlite XAD-4 آغشته به سیانکس ۳۰۱

الهام دلریش^۱، علیرضا خانچی^{۲*} و سید جواد احمدی^۳

۱- کارشناس ارشد شیمی، بخش نانو افتالمولوژی، بیمارستان فارابی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

و دانشکده شیمی، واحد شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- استاد شیمی، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۳، بازنگری: مرداد ۱۳۹۳، پذیرش: شهریور ۱۳۹۳

چکیده: در این مطالعه، رفتار جذبی یک رزین آغشته به استخراج کننده (Amberlite XAD-4 / Cyanex 301) با یون‌های (III) La، (III) Sm، (III) Ce، (III) Gd، (III) Dy، (III) Nd و (III) Lu در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور آماده‌سازی رزین آغشته شده به استخراج کننده، مقدار مشخصی از سیانکس ۳۰۱ با اتانول با نسبت حجمی ۱:۱ رقیق شد و سپس فرایند آغشته سازی رزین Amberlite XAD-4 با این محلول در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دور ۱۰۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت، در لرزاننده انجام گرفت. رزین پس از جدا شدن از محلول با استفاده از کاغذ صافی، به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار گرفت. مقدار سیانکس نشانده شده بر رزین، ۴۹٪ تعیین شد. ضریب توزیع (k_d) در شرایط متفاوت pH، غلظت نیتریک اسید، مقدار جاذب و دما اندازه‌گیری شد. در تمامی مراحل برای تعیین دقیق مقدار یون‌های فلزی از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی با طیف سنج نشر اتمی (ICP-AES) استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که بیشینه جذب برای لانتانیدهای سنگین مانند (III) Lu و (III) Dy در pHهای کمتر از ۴٫۸ صورت می‌گیرد، در حالی که در مورد (III) La، بیشینه جذب در pH برابر با ۵٫۱ و برای لانتانیدهای متوسط بیشینه جذب برای دو یون Gd و Sm در pH برابر با ۵٫۱ مشاهده شد. چنین رفتاری نشان می‌دهد که جداسازی لانتانیدهای سبک از سنگین با استفاده از تغییرات در pH امکان پذیر است. نتیجه‌های به‌دست آمده از اندازه‌گیری k_d حاکی از این است که با افزایش غلظت نیتریک اسید، مقدار جذب لانتانیدها کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: کروماتوگرافی استخراجی، رزین‌های آغشته شده به استخراج کننده، Amberlite XAD-4، سیانکس ۳۰۱

مقدمه

استخراج کننده^۱ بنا شده است که در آن‌ها به طور معمول عامل استخراج کننده مایع، به صورت همگن درون منافذ یک محیط پلیمری قرار می‌گیرد. تحت این شرایط، عامل آغشته کننده به صورت مایع تأثیرات متقابل قوی با بستر خواهد داشت. ارایه روش

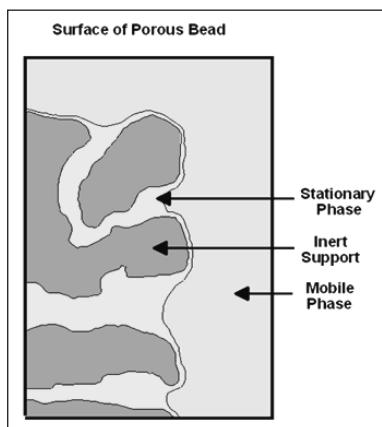
کروماتوگرافی استخراجی^۱ روشی مناسب برای جداسازی و پیش تغلیظ یون‌های فلزی در گستره وسیعی از انواع نمونه هاست. اساس کروماتوگرافی استخراجی بر استفاده از رزین‌های آغشته به

1. Extraction Chromatography

2. Extractant impregnated Resin

به ترکیبات آلی فسفره^۴ توجه ویژه‌ای مبذول شده است. از دلایل توجه به این ترکیبات، رفتار شیمیایی آن‌ها در مرحله استخراج در ناحیه سطح مشترک^۵ آب با حلال آلی است. به عبارت دیگر، در فرایند استخراج فلزات، تعداد قابل توجهی از آن‌ها و هم چنین کمپلکس هایشان، به عنوان عوامل فعال سطحی^۶ عمل می‌کنند. چنین رفتاری منجر به افزایش سینتیک استخراج در کل فرایند می‌شود [۱۸ و ۱۹]. در واقع گرانبوی و گزینش پذیری بالای این استخراج کننده‌ها انگیزه و دلیل توجه پژوهشگران در استفاده از آن‌ها در رزین‌های آغشته به استخراج کننده بوده است. به عنوان نمونه رزین‌های آغشته به استخراج کننده‌های سیانکس ۳۰۲ و ۹۲۳ به ترتیب برای جداسازی لاتنانیدهای سنگین و سبک از دیگر لاتنانیدها مورد استفاده قرار گرفتند [۲۰ و ۲۱]. در کار مستقل دیگری، ویوی^۷ و همکارانش در جداسازی ایتربیم به سیانکس ۹۲۳ متوسل شدند [۲۲]. افزون بر این‌ها، برای حذف لاتنانیم و گادولینیم از استخراج کننده Aliquat-336 به عنوان عامل کمپلکس ساز استفاده شد [۲۳]. ولی بررسی متون علمی نشان می‌دهد که تاکنون سیانکس ۳۰۱ در رزین‌های آغشته به استخراج کننده برای جداسازی لاتنانیدها مورد ارزیابی قرار نگرفته است. در این کار پژوهشی، استخراج تعدادی از لاتنانیدها با استفاده از رزین Amberlite XAD-4 آغشته به سیانکس ۳۰۱ مورد بررسی

کروماتوگرافی استخراجی به سال ۱۹۵۹ میلادی و به کارهای پژوهشگری به نام سیکرسکی^۱ می‌رسد [۱ تا ۳]. این نوع رزین‌ها (شکل ۱)، افزون بر داشتن مزایای رزین‌های مبادله کننده یون، که همان سادگی عملیات و تجهیزات آن است، با توجه به امکان استفاده از استخراج کننده‌های آلی متفاوت در ساختار بستر رزین، به عنوان روشی کارا و مؤثر برای استخراج انتخابی یون‌های فلزی از محلول‌های آبی به حساب می‌آیند. تولید حداقل ضایعات ثانویه از مزیت این روش نسبت به روش استخراج با حلال است. به طور کلی مزایای اصلی رزین‌های آغشته به استخراج کننده عبارت‌اند از: ظرفیت جذب و گزینش پذیری بالا، پایداری فیزیکی و شیمیایی خوب، امکان بازیابی مجدد رزین و قابلیت تکرار آزمایش [۱، ۲ و ۴]. از آن‌جا که در این نوع از رزین‌ها، استخراج کننده نقش عامل کمپلکس ساز^۲ را ایفا می‌کند، رفتار این رزین‌ها مشابه رزین‌هایی خواهد بود که در آن‌ها، عامل کمپلکس ساز به طریق شیمیایی به سطح رزین متصل شده اند با این تفاوت که ۱: در این جا نیروهای اتصال دهنده بین استخراج کننده و رزین، از نوع فیزیکی است. ۲: هزینه تهیه این رزین‌ها به مراتب از تهیه رزین‌های دارای گروه‌های عاملی^۳ کمتر است. از رزین‌هایی که نقش نگه دارنده را برای استخراج کننده‌ها ایفا می‌کنند، رزین‌های سری XAD جزو مهم‌ترین‌ها به حساب می‌آید که به عنوان یک پایه پلیمری خنثی با تخلخل و سطح مؤثر بالا، دوام و استحکام زیاد، برای جدا سازی عناصر واسطه به کار رفته‌اند [۵ تا ۱۰]. هم چنین تا کنون پیش تغلیظ فلزات سنگینی همچون اورانیم، توریم، کادمیم، مس، بیسموت و عناصر نجیب مانند طلا با انتخاب استخراج کننده‌های مناسب با این رزین‌ها با موفقیت به کار رفته است [۱۱ تا ۱۶]. اهمیت روز افزون لاتنانیدها در صنایع گوناگون به ویژه در صنایع پیشرفته و روند رو به رشد مصرف آن‌ها و هم چنین افزایش قیمت بسیار شدید آن‌ها در سال‌های اخیر، منجر به تلاش‌های گسترده در زمینه اصلاح و تکامل روش‌های جداسازی آن‌ها شده است [۱۷]. در میان این روش‌ها، روش استخراج با حلال در صنعت با استقبال بیشتری مواجه بوده و در بین این استخراج کننده‌ها،



شکل ۱ نمایش سطح متخلخل دانه‌های رزین کروماتوگرافی استخراجی

- | | | | |
|-----------------------|--------------------------|----------------------|---------------------------------|
| 1. Siekiersky | 2. Complexing Agent | 3. Functional Groups | 4. Organo-phosphorous Compounds |
| 5. Interfacial region | 6. Surface Active Agents | 7. Weiwei | |

وسایل و دستگاه‌ها

- ۱- لرزاننده دارای حمام با بیشینه قدرت ۳۰۰ rpm و تنظیم‌کننده دما برای آزمایش‌های آغشته‌سازی و هم‌چنین آزمایش‌های تعادلی استفاده شد.
- ۲- دستگاه پلاسمای جفت شده القایی با طیف سنج نشر اتمی (ICP) فرآورده شرکت Varian مدل AX Turbo 150 برای تعیین دقیق مقادیر یون‌های فلزی در نمونه‌ها به کار رفت.
- ۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از شرکت کارل زایس مدل LEO, 1455-VP برای شناسایی و ریخت‌شناسی ساختار دانه‌ها استفاده شد.

قرار گرفت. در انتخاب این لاتانیدها سعی بر این بود که حداقل یک یا دو عنصر از هر گروه مربوط به لاتانیدهای سبک، میانه و سنگین حضور داشته باشند، تا بدین ترتیب، بتوان در مورد رفتار کلی رزین تهیه شده، با تمامی لاتانیدها قضاوت شود. برای انجام آزمایش‌ها، بعد از تهیه و آماده‌سازی نمونه رزین آغشته به سیانکس^{۳۰۱}، با تعیین مقادیر ضرایب توزیع برای محلول‌های شبیه‌سازی شده در شرایط متفاوت دما، مقدار جاذب، زمان، غلظت اسید، pH، به بررسی عوامل اصلی در استخراج لاتانیدها پرداخته شده است.

بخش تجربی

معرف‌ها و مواد شیمیایی

تهیه رزین Amberlite XAD-4 آغشته به سیانکس^{۳۰۱}
 آماده‌سازی اولیه رزین Amberlite XAD-4
 هدف از آماده‌سازی اولیه رزین، شست‌وشوی آن به منظور حذف مواد ناخالصی و بازشدن خلل و فرج و حفرات رزین است تا فرایند آغشته‌سازی به صورت مطلوب انجام گیرد. برای انجام این کار، ابتدا ۱۸۵ گرم از رزین Amberlite XAD-4 (ساخت شرکت Fluka) را درون یک بشر بزرگ ریخته و به آن به اندازه ۵ برابر حجم رزین، آب مقطر خیلی خالص^۵ افزوده شد. یک عدد مگنت درون بشر انداخته و آن را روی هم‌زن هیتر - مگنت گذاشته تا رزین‌ها به خوبی در داخل بشر حرکت درآیند و شسته شوند. پس از گذشت یک ساعت و ته‌نشین شدن رزین‌ها، آب آن تخلیه شده و یک بار دیگر این کار تکرار شد. سپس با استفاده از متانول، عملیات شست‌وشو با رزین مانند مرحله قبل دوبار انجام شد و در نهایت دانه‌های رزین با کاغذ صافی صاف شد و پس از پهن کردن آن بر روی ظرف شیشه‌ای بلورساز، داخل آن با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد گذاشته شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت، رزین به طور کامل خشک و وزن آن اندازه‌گیری شد و به یک ظرف پلاستیکی درپوش‌دار و در محلی دور از رطوبت منتقل شد. وزن رزین پس از شست‌وشو حدود ۵۰٪ نسبت به وزن اولیه کاهش داشت که این عمل را می‌توان نتیجه تمیز شدن سطح داخلی رزین، حذف مواد ناخالصی از درون آن و هم‌چنین از دست

- ۱- استخراج‌کننده سیانکس^{۳۰۱} [بیس (۲،۴،۴) تری متیل پنتیل) دی تیو فسفینیک اسید]^۱ با درجه خلوص ۸۵٪ از شرکت سیتک^۲ کانادا تهیه شد و بدون خالص‌سازی بیشتر، مورد استفاده قرار گرفت.
- ۲- رزین پلیمری Amberlite XAD-4 با ساختار شیمیایی استایرن دی وینیل بنزن در ابعاد ۲۰ تا ۵۰ مش به مقدار ۵۰۰ گرم از شرکت Fluka تهیه و در این آزمایش‌ها استفاده شد.
- ۳- عناصر لاتانیدی شامل لاتانیم اکسید (La_2O_3)، سریم نترات ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، ساماریم اکسید (Sm_2O_3)، نئودیمیم اکسید (Nd_2O_3) و دیسپرسیم اکسید (Dy_2O_3) با خلوص ۹۹٫۹۹٪ از شرکت Merck تهیه شد و برای تهیه محلول‌های ۱۰۰۰ ppm از هر کدام مورد استفاده قرار گرفت.
- ۴- محلول نیتریک اسید ($d=1.41$ و $a=0.65$) و هم‌چنین حلال‌های آلی اتانول و متانول با خلوص ۹۹٫۹۹٪ فرآورده شرکت Merck و Fluka در آزمایش‌ها استفاده شد.
- ۵- محلول استاندارد ICP گادولینیم، ۱۰۰۰۰ ppm از شرکت Aldrich و محلول استاندارد ICP لوتسیم، ۱۰۰۰ ppm فرآورده شرکت Merck در این آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

1. Bis (2,4,4 trimethylpentyl) dithiophosphinic acid 2. Cytec Company 3. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
 4. Scanning Electron Microscope 5. Ultra-pure Water

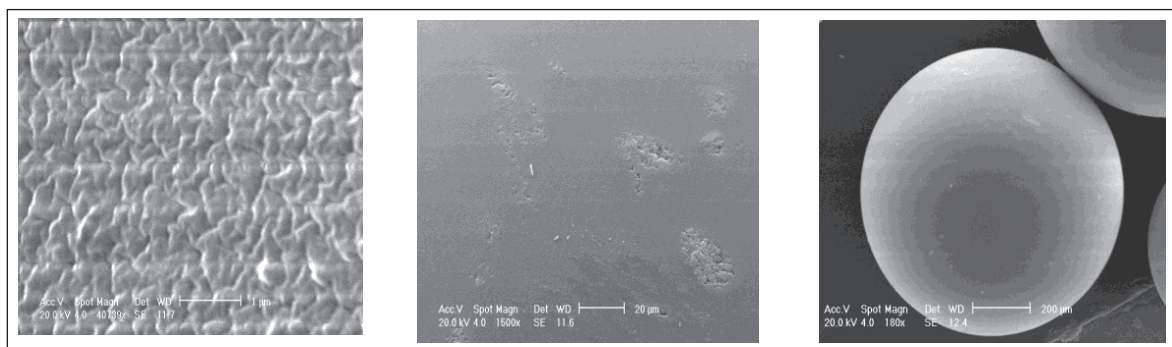
دادن رطوبت اولیه رزین دانست.

فرایند آغشته سازی

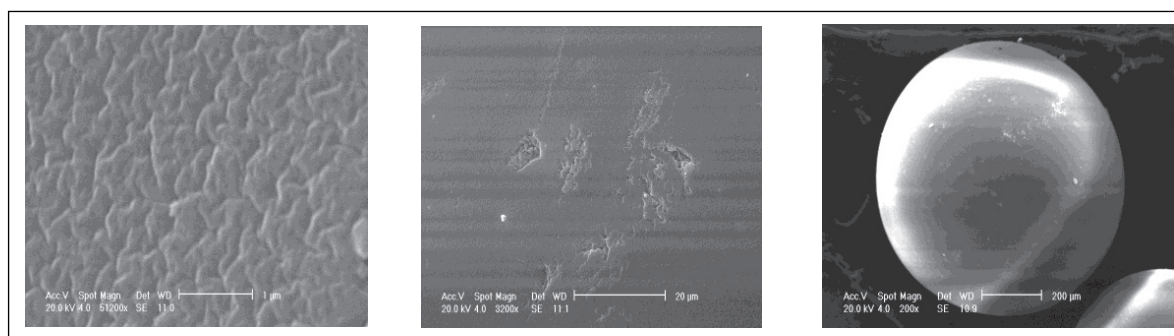
در فرایند آغشته‌سازی رزین Amberlite XAD-4، از سیانکس ۳۰۱ به عنوان استخراج کننده و از اتانول به عنوان رقیق کننده استفاده شد. در ابتدا، آغشته‌سازی در مقیاس یک گرم از رزین خشک و تمیز Amberlite XAD-4 انجام گرفت؛ بدین صورت که یک گرم از رزین فوق درون ظرف پلی اتیلنی حاوی ۵ میلی لیتر از محلول اتانول حاوی سیانکس ۳۰۱ ریخته شد. سپس این ظرف به مدت ۲۴ ساعت درون حمام لیزاننده با دمای $0.1 \pm 25^\circ\text{C}$ و دور ۱۰۰ rpm گذاشته شد. در مرحله بعد، دانه‌های پلیمری با کاغذ صافی صاف شد و با آب مقطر خیلی خالص چندین بار شسته شد و در دمای 40°C داخل آون به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. پس از آن رزین‌های آغشته را بر روی کاغذ

صافی ریخته و با مشاهده زیر نور بررسی این نکته به عمل آمد که استخراج کننده توانایی نگهداری کامل سیانکس را بر روی خود داشت. پس از تکرار مراحل فوق با نسبت‌های متفاوتی از سیانکس ۳۰۱ و اتانول نتیجه گرفته شد که عامل کمپلکس کننده سیانکس ۳۰۱ با نسبت حجمی ۱:۱ برای آماده سازی رزین مورد نیاز در آزمایش‌های تعادلی مطلوب به نظر می‌رسد. پس از آن ۹۵ گرم از رزین Amberlite XAD-4 تمیز درون مخلوط ۱۵۰ میلی لیتر سیانکس ۳۰۱ و ۱۵۰ میلی لیتر اتانول ریخته شد.

پس از خشک شدن رزین‌ها، آن‌ها را وزن کرده تا با استفاده از تفاوت وزن آن‌ها در قبل و بعد از تعادل، درصد وزنی استخراج کننده نشانده شده بر رزین محاسبه شود. وزن رزین بعد از آغشته‌سازی ۱۸۵٫۰۳ گرم بود که مقدار سیانکس جذب شده بر روی آن به تقریب $49\% (w/w)$ به دست آمد. شکل ۲ و ۳، تفاوت ریز ساختار دو دانه Amberlite XAD-4 را نشان می‌دهد.



شکل ۲ تصویر SEM سطح رزین Amberlite XAD-4 شسته شده با آب و اتانول



شکل ۳ تصویر SEM سطح رزین آغشته شده به استخراج کننده Cyanex 301

کروماتوگرافی محاسبه و مقدارهای ضریب توزیع (k_d) به صورت زیر محاسبه شد:

$$k_d = \left[\frac{C_o - C_e}{C_e} \right] \times \frac{V}{M} \quad (1)$$

که در آن C_o و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌های موجود در فاز آبی، V حجم فاز آبی (ml) و M وزن رزین خشک به کار رفته (g) است. مقدار k_d در واقع مشخص‌کننده قدرت رزین در جذب یون هاست. بدین ترتیب که k_d بزرگتر نشان‌دهنده جذب بیشتر است [۵].

مقدار فلز جذب‌شده با جاذب را از رابطه ۲ می‌توان محاسبه کرد:

$$Q = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (2)$$

در این رابطه Q نمایان‌گر مقدار فلز جذب نشده بر واحد جرم جاذب (mg/g)، V حجم محلول (Lit) و W جرم جاذب بر حسب (g) است [۱۹].

تعیین ضریب توزیع (k_d) در زمان‌های متفاوت

به منظور بررسی تأثیر زمان بر روی جذب لانتانیدها از عنصر گادولینیم Gd(III) استفاده شد. گادولینیم عنصر میانی در تناوب لانتانیدهاست و می‌توان روند کلی تغییرات به‌دست آمده در مورد این عنصر را به دلیل موقعیت میانی آن در جدول به تقریب به دیگر عناصر لانتانید نیز تعمیم داد. به این منظور ۰.۵ گرم از رزین Ambrite XAD-4 / Cyanex 301 با ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۵ ppm از Gd(III) که در محیط آبی تهیه شده، در زمان‌های متفاوت در دمای $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ در لرزاننده مورد تماس قرار داده شد و پس از صاف کردن و رقیق‌سازی، تجزیه نمونه‌ها با ICP صورت پذیرفت. باید توجه داشت که صاف کردن سریع نمونه‌ها پس از سپری شدن زمان مشخص، برای جلوگیری از بهم خوردن تعادل رزین و محلول امری ضروری است. نتیجه این بررسی در شکل ۴ آمده است.

تعیین مقدار بهینه جاذب

برای تعیین حداقل مقدار جاذب که دارای حداکثر مقدار جذب یون است (مقدار بهینه)، مقدارهای ۰.۰۱، ۰.۰۲، ۰.۰۴، ۰.۰۸ و

مطالعات تعادلی با آزمایش‌های ناپیوسته

تعیین ضرایب توزیع (k_d) در شرایط متفاوت

نخست با استفاده از اکسید و یا نمک لانتانیدها (La_2O_3 ، $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، Sm_2O_3 ، Nd_2O_3 و Dy_2O_3) محلول استاندارد ۱۰۰۰ ppm از آن‌ها تهیه شد. لازم به ذکر است از آن‌جایی که یون‌های این عناصر در pH‌های بالا آبکافت می‌شوند، به طور معمول به ازای هر ۵۰ میلی‌لیتر محلول، ۱ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ به آن افزوده شد.

آزمایش‌ها در شرایط متفاوت دما، زمان، غلظت، مولاریته‌های متفاوت اسید، مقدارهای متفاوت جاذب و pH مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور محلول ۵ ppm (غلظت یون مورد نظر قبل از تبادل) از هر عنصر به طور جداگانه تهیه شد. و مقدار دقیق آن در محلول قبل و بعد از تبادل، با دستگاه ICP تجزیه و تعیین شد. پژوهشگران در زمینه جاذب‌های یونی نشان داده که ضریب توزیع (k_d) یون‌های فلزی در غلظت‌های زیاد تابعی از غلظت آن یون‌ها است. لذا برای صحت نتیجه‌ها در تعیین مقدارهای ضرایب توزیع، غلظت ۵ ppm از عناصر لانتانید به عنوان غلظت اولیه در آزمایش‌های تعادلی در نظر گرفته شد. در این سری آزمایش‌ها از سرعت دور ۱۵۰ rpm در لرزاننده استفاده شد. علت استفاده از این سرعت، به نتیجه‌های آزمایش‌های اولیه‌ای بر می‌گشت که در آن‌ها، برای به حداقل رساندن نقش نفوذ در فرایند استخراج، مقدار جذب در سرعت‌های متفاوت (سرعت‌های کمتر و بیشتر از سرعت مذکور) صورت گرفت و در این آزمایش‌ها مشخص شد که در سرعت‌های بیشتر از این سرعت، روند افزایشی در جذب مشاهده نمی‌شود. تحت این شرایط، نفوذ لایه نازک نقش کنترل‌کننده یا تعیین‌کننده در سازوکار جذب نخواهد داشت. در واقع با حذف نقش نفوذ لایه نازک، سازوکار حاکم بر جذب، واکنش شیمیایی بین رزین استخراج‌کننده و یون فلزی خواهد بود. دمای به کار رفته نیز در تمام آزمایش‌ها منهای آزمایشی که مربوط به بررسی اثر دما در مقدار ضریب جذب است، دمای استاندارد است. در حالت کلی از تفاضل مقدار یون‌های موجود در محلول، قبل از تبادل و محلول بعد از تبادل، مقدار یون‌های جذب شده با رزین

از جدول ۱ محلول بافر در pHهای متفاوت تهیه شد. آزمایش‌ها با شرایط آزمایش‌های قبل (۰٫۱ گرم جاذب، ۲۰ ml محلول ppm ۵ از عنصر مورد نظر و دمای °C ۲۵ برای تمامی عنصر Dy(III)، (La(III)·Sm(III)·Gd(III) و Lu(III) در pHهای متفاوت انجام شد. نتیجه‌های این آزمایش‌ها در نمودار ۵ آمده است.

جدول ۱ نحوه تهیه محلول بافر استات

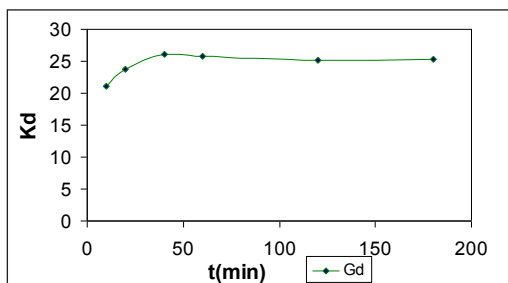
pH	محلول B** (میلی متر)	محلول A* (میلی متر)
۳٫۶	۷٫۵	۹۲٫۵
۴٫۲	۶۲٫۵	۷۳٫۵
۴٫۸	۶۰٫۰	۴۰٫۰
۵٫۲	۷۹٫۰	۲۱٫۰
۵٫۶	۹۰٫۵	۹٫۵

A*: محلول ۰٫۲ مولار استیک اسید (۱۱٫۵۵ میلی لیتر در ۱۰۰۰ میلی لیتر)
B**: محلول ۰٫۲ مولار سدیم استات (۱۶٫۴ گرم $C_2H_3O_2Na$ در ۱۰۰۰ میلی لیتر)

نتیجه‌ها و بحث

بررسی زمان بهینه در جذب

همان گونه که شکل ۴ نشان می‌دهد، با افزایش زمان، ضریب توزیع و مقدار جذب افزایش می‌یابد و این افزایش بعد از زمان تقریبی ۴۰ دقیقه ثابت می‌شود. پس می‌توان زمان ۴۰ دقیقه را برای به تعادل رسیدن یون‌های لاتنانیدها در دو فاز رزین و محلول مجاور آن مناسب دانست. تمامی مقدارهای جذب در شرایط عادی و دمای °C ۲۵ اندازه گیری شده است. این آزمایش نشان می‌دهد رزین آغشته شده از سینتیک جذب به نسبت بالایی برای لاتنانیدها برخوردار است.



شکل ۴ بررسی اثر زمان در مقدار ضریب توزیع (K_d) یون گادولینیم

۰٫۱، ۰٫۳ و ۰٫۵ گرم از رزین آغشته به سیانکس ۳۰۱ در تماس با ۲۰ میلی لیتر محلول با غلظت اولیه ۵ ppm از یون Gd(III) قرار داده شد. طبق نتیجه‌های به دست آمده مقدار ۰٫۱ گرم از جاذب به عنوان مقدار بهینه جاذب در کلیه آزمایش‌های بعدی استفاده خواهد شد. نتیجه این بررسی در شکل ۵ آمده است.

تعیین ضرایب توزیع در مولارته‌های متفاوت از اسید

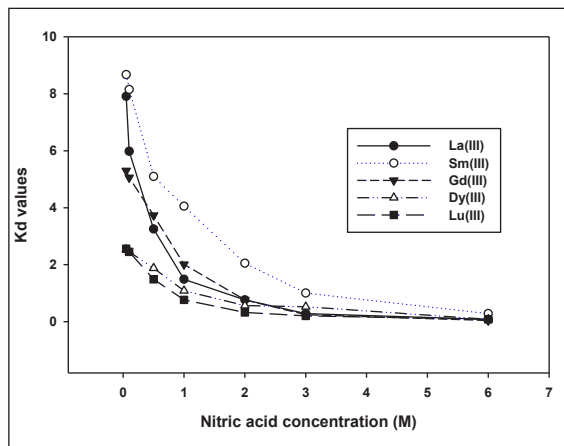
به منظور بررسی تأثیر غلظت اسید بر روی جذب لاتنانیدهای (La(III)·Sm(III)·Gd(III)·Dy(III) و Lu(III) و هم چنین اثر آن بر توانایی سیانکس ۳۰۱ در جذب، شرایط آزمایش قبلی در محلول‌های ۰٫۰۵، ۰٫۱، ۰٫۵، ۱، ۲، ۳ و ۶ مولار اسید نیتریک انجام گرفت و پس از رقیق‌سازی نمونه‌ها آماده آنالیز با ICP شد. نتیجه‌های اثر غلظت اسید بر روی جذب لاتنانیدها در شکل ۶ آمده است.

اثر دما بر ثابت تعادل

به منظور بررسی اثر دما بر روی ثابت تعادل واکنش گادولینیم با سیانکس ۳۰۱، شرایط آزمایش در حالت ۰٫۱ گرم جاذب و ۲۰ میلی لیتر از محلول ۵ ppm از یون Gd(III) در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C بررسی شد. نتیجه‌های این تغییرات با استفاده از معادله وانتروف، رسم و در شکل ۷ آمده است.

اثر تغییرات pH بر روی مقدارهای ضرایب توزیع

به منظور بررسی دقیق اثر pH از محلول‌های بافر استفاده شد تا pH محلول ثابت باقی بماند. شرایط تهیه هر یک از این بافرها در جدول ۱ آمده است. برای این کار، از محلول‌های بافری استیک اسید - سدیم استات استفاده شد. دامنه تغییرات این محلول‌های بافری بین pH ۳٫۶ تا ۵٫۶ بودند. مطابق با شرایط عملی کار در آزمایشگاه، این حدود pH مناسب است زیرا محلول یون‌های لاتنانیدی در pH حوالی ۷٫۵ تا ۸ کلوئیدی شده و رسوب می‌دهند. برای تهیه محلول بافر استات ابتدا محلول‌های ۰٫۲ M استیک اسید و محلول ۰٫۲ M سدیم استات تهیه شده و سپس با استفاده



شکل ۶: اثر غلظت‌های متفاوت از نیتریک اسید بر مقدار ضرایب توزیع (K_d)

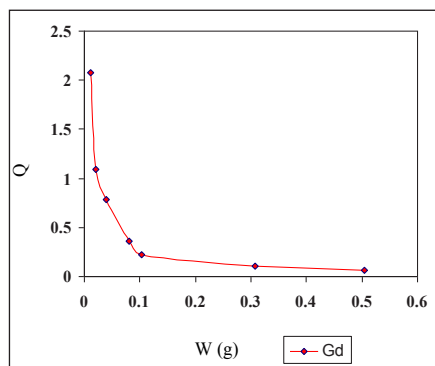
اثر تغییرات دما بر روی ثابت تعادل

برای تعیین کمیت‌های ترمودینامیکی یک واکنش شیمیایی همچون آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد، معادله وانتیهوف وسیله ارزشمندی محسوب می‌شود. برای تحقق این امر، همچنان که رابطه ۳ نشان می‌دهد، با تعیین غلظت یون $Gd(III)$ جذب شده بر روی رزین (Csolid) و مقدار آن در محلول (Clquid) بعد از رسیدن به تعادل، مقدار K_{eq} قابل تعیین خواهد بود. مطابق با معادله وانتیهوف (رابطه ۴)، پس از رسم تغییرات K_{eq} بر حسب دما، شیب منحنی (رابطه ۵)، کمیت ΔH و عرض از مبدأ (رابطه ۶)، مقدار ΔS را به دست می‌دهد. مطابق با این نمودار، با افزایش دما، مقدار ثابت تعادل کاهش می‌یابد و با توجه به شیب منفی نمودار، این واکنش گرماگیر است. با تعیین کمیت‌های ترمودینامیکی مذکور از روی نمودار و با استفاده از رابطه ۷، مقدار ΔG در دماهای متفاوت قابل تعیین خواهد بود. مقدارهای عددی ثابت تعادل برای دماهای متفاوت و مقدارهای ΔG معادل آن در جدول ۲ آمده است. مطابق با این جدول، هر چند مقدار ΔH مثبت بوده، مقدار ΔG در دماهای متفاوت کمیت منفی است و این بیانگر خود بخودی بودن این واکنش‌هاست. افزون بر این، با افزایش دما مقدار ΔG به اعداد منفی‌تر سوق می‌یابد.

تغییرات آنتالپی (ΔH)، آنتروپی (ΔS) و گیبس (ΔG) واکنش را بر اساس روابط زیر می‌توان محاسبه کرد:

بررسی بر روی مقدار بهینه جاذب

مطابق با آزمایش‌هایی که نتیجه‌های آن‌ها در شکل ۵ آمده، مشخص شد که با افزایش مقدار جاذب تا ۰٫۱ گرم، مقدار جذب افزایش می‌یابد و پس از آن به تقریب ثابت می‌شود. پس در تمامی آزمایش‌های بعدی به ازای هر ۲۰ ml محلول حاوی یون فلزی از ۰٫۱ گرم رزین کروماتوگرافی استفاده شد.



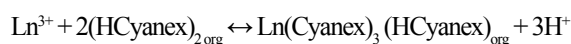
شکل ۵: بررسی اثر وزن‌های متفاوت جاذب بر مقدار جذب

تأثیر غلظت اسید بر روی مقدار ضریب توزیع

همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود مقدارهای ضریب توزیع برای لاتانیدهای سبک در محیط‌های با اسیدیته کمتر، بیشتر از لاتانیدهای سنگین است. با افزایش اسید، تفاوت مقدارهای K_d کاهش می‌یابد و روند کاهش برای لاتانیدهای سبک‌تر شدیدتر از لاتانیدهای سنگین است. مطابق با این نمودار می‌توان نتیجه گرفت امکان جداسازی مخلوط لاتانیدهای سبک و میانی مانند لاتانیم، گادولینیم و ساماریم از لاتانیدهای سنگین همچون لوتسیم و دیسپرسیم، با استفاده از رزین Ambrlite XAD-4 / Cyanex 301 میسر است. از طرفی، در غلظت‌های اسیدی بالا توانایی رزین برای جذب لاتانیدها به سمت صفر میل می‌یابد. با این توصیف، می‌توان نتیجه گرفت که می‌توان از اسیدهای قوی به عنوان یک شوینده مناسب استفاده کرد. مطابق با آزمایش‌های مذکور، می‌توان نتیجه گرفت که با استفاده از نیتریک اسید ۶ مولار، بازیابی این رزین به راحتی امکان پذیر است.

و افزایش کارایی سطحی (ناحیه سطح مشترک مولکولی آب با حلال آلی) درسیانکس ۳۰۱ به وجود می‌آید، به طوری که در pH بالاتر، گونه‌های یونیزه شده سیانکس در لایه نازک مولکولی موجود در سطح مشترک مایع-مایع^۲ بیشتر تشکیل می‌شود [۲۴]. به عبارت دیگر، این رفتار سیانکس، کاهش کشش سطحی در ناحیه بین دو فاز و افزایش در کارایی فصل مشترک بین آن دو را موجب می‌شود. تحت این شرایط، انتظار می‌رود که گونه‌های یونیزه شده در تشکیل کمپلکس به نحو بارزی فعال تر از گونه‌های پروتونه شده عمل کنند. بنابراین، رفتار صعودی جذب (بخش سمت چپ نمودارهای شکل ۸) که در آن، با افزایش pH، توانایی جذب رزین آغشته به سیانکس ۳۰۱ برای لاتانیدها (Ln^{3+}) افزایش یافته، قابل توجیه است. با این توصیف، نقش یون‌های H^+ را در فرایند جذب براساس رابطه ۸ می‌توان در نظر گرفت.

(۸)



با کاهش غلظت یون هیدروژن (افزایش pH)، تعادل در واکنش فوق از چپ به راست تغییر می‌کند. لذا استخراج بهتر انجام می‌شود. از طرف دیگر شواهد نشان می‌دهد که امکان تشکیل چهار گونه کمپلکس پایدار بین یون‌های استات و لاتانیدها با فرمول عمومی $[\text{LaL}_n]$ وجود دارد که در آن n بین ۱ تا ۴ است [۲۵ و ۲۶]. هم‌چنان که از جدول ۱ معلوم است، با افزایش pH و یا به عبارت دیگر، افزایش نسبت یون استات به استیک اسید، شرایط تشکیل برای کمپلکس‌های استات بیشتر فراهم می‌شود، به طوری که در رقابت بین لیگاندهای استات و سیانکس ۳۰۱ در روند افزایش pH، مواجه با کاهش توانایی جذب برای رزین آغشته به سیانکس ۳۰۱ خواهیم بود که در pHهای بین ۴٫۲۵ تا ۵٫۲۵ مشاهده می‌شود.

جدول ۲ بررسی اثر دما بر مقدار ضرایب توزیع (K_d) یون گادولینیم

Gd (III) mg/ml	ΔH° kJmole ⁻¹	ΔS° kJmole ⁻¹	Keq					ΔG°				
			Temperature (K)									
			۲۸۸٫۱۵	۲۹۸٫۱۵	۳۰۸٫۱۵	۳۱۸٫۱۵	۳۲۸٫۱۵	۲۸۸٫۱۵	۲۹۸٫۱۵	۳۰۸٫۱۵	۳۱۸٫۱۵	۳۲۸٫۱۵
۵	۳٫۶۶۷	-۰٫۱۴۵	-۰٫۲۱۹	-۰٫۲۳۳	-۰٫۲۴۳	-۰٫۲۵۴	-۰٫۲۶۵	-۳٫۸۱	-۳٫۹۵	-۴۱٫۰۱	-۴۲٫۵	-۴۳٫۹

1. Dongbei

2. Liquid-Liquid Interface

$$K_{\text{eq}} = C_{\text{solid}} / C_{\text{liquid}} \quad (۳)$$

$$\ln K_{\text{eq}} = -\Delta H / RT + \Delta S / R \quad (۴)$$

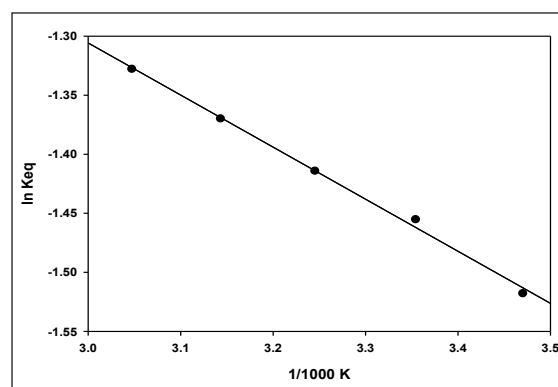
$$\Delta H = -R \times \text{slope} \quad (۵)$$

$$\Delta H = ۳٫۶۶۷ \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S = R \times \text{intercept} \quad (۶)$$

$$\Delta S = ۰٫۱۴۵ \text{ (J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (۷)$$



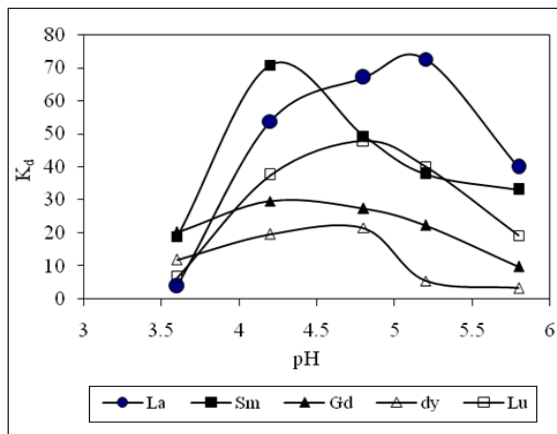
شکل ۷ اثر دما بر مقدار ثابت تعادل در واکنش سیانکس ۳۰۱ با گادولینیم

تأثیر pH بر روی مقدارهای ضریب‌های توزیع

pH فاز آبی نقش بسیار مهمی بر روی فعالیت سیانکس ۳۰۱ دارد. مطالعات قبلی که مربوط به دونگی^۱ و همکارانش است، نشان داده که با افزایش pH فاز آبی، کاهش کشش سطحی

اندازه گیری شده در این پژوهش در هر دو محیط آبی و محیط بافری استیک اسید - سدیم استات، تأییدی بر این مطلب است. نتیجه‌های این پژوهش‌ها نشان می‌دهد که زمان یک ساعت، برای حصول به شرایط تعادل در جذب لاتنانیدها کافی به نظر می‌رسد. از طرف دیگر، افزایش غلظت اسید، جذب لاتنانیدها را به شدت کاهش داده و به تقریب به صفر می‌رساند. افزون بر این، عامل دما نقش چشم‌گیری در جذب لاتنانیدها ایفا نمی‌کند. یکی از مهم‌ترین عوامل در جذب لاتنانیدها بر رزین آغشته به سیانکس ۳۰۱، pH فاز آبی است. pH بهینه در جذب لاتنانیدها بر سیانکس ۳۰۱ در محیط بافری استیک اسید - سدیم استات، ۴٫۲ الی ۵٫۲ است.

مطالعه پیشین که اساس پژوهش‌هایش، بر شبیه سازی استوار است، نشان می‌دهد که وجود بعضی از استخراج کننده‌ها مانند TBP^۱ در کنار سیانکس ۳۰۱ امکان ایجاد شرایط هم افزایی^۲ را در فرایند جذب فراهم می‌کند [۱۹]. بنظر می‌رسد پژوهش‌ها در این زمینه در آینده ارزشمند باشد. حتی دلایل متقاعد کننده‌ای نیز برای استفاده از رزین‌های آغشته به استخراج کننده‌هایی همچون D2HPA و سیانکس ۲۷۲ برای جداسازی لاتنانیدها وجود دارد.



شکل (۸) اثر تغییرات pH بر مقدار جذب (k_d) لاتنانیدها در محیط بافری استیک اسید- سدیم استات

نتیجه گیری

رزین‌های آغشته به استخراج کننده روشی ساده و کارا برای جداسازی، خالص سازی و پیش تغلیظ به حساب می‌آید، بطوری که در سال‌های اخیر، با موفقیت برای انواع یون‌های فلزی به کار رفته است. سیانکس ۳۰۱ یک استخراج کننده‌ی ارگانوفسفره انتخاب‌پذیر و مناسب برای استخراج و جداسازی لاتنانیدهای سبک از سنگین به حساب می‌آید. تفاوت مقدارهای عددی k_d لاتنانیدهای

مراجع

- [1] Zagorodni, A.A.; Ion Exchange Materials: properties and Applications, Elsevier, New York; 2007.
- [2] Aguilar, M.; Cortina, J.L.; Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials, CRC press, Florida, 2008.
- [3] Warshawsky, A.; Ion Exchange and Solvent Extraction, Marcel Dekker, New York, 8, 229-310, 1981.
- [4] Cortina, J.L.; Miralles, N.; Aguilar, M.; Sastre, A.M.; Solvent Extraction and Ion Exchange, 12, 349-369, 1994.
- [5] Navarro, R.; Gallardo, V.; Saucedo, I.; Guibal, E.; Hydrometallurgy, 98, 257-266, 2009.
- [6] Ciopeca, M.; Davidescu, C.M.; Negreaa, A.; Grozavb, I.; Lupaa, L.; Negreaa, P.; Popac, A.; Chemical engineering research and design, 90, 1660-1670, 2012.
- [7] Hosseini, M.S.; Hosseini-Bandegharai, A.; Raissi, H.; Beladora, F.; Journal of Hazardous Materials, 169, 52-57, 2009.
- [8] Saha, B.; Gilla, R.J.; Bailey, D.G.; Kabayb, N.; Ardac, M.; Reactive & Functional, 60,

- 223-244, 2004.
- [9] Yuan, Y.; Liu, J.; Zhou, B.; Yao, S.; Li, H.; Xu, W.; Hydrometallurgy, 101, 148-155, 2010.
- [10] Baytak, S.; Turker, A.R.; Talanta, 65, 938-945, 2005.
- [11] Singh, B. N.; Maiti, B.; Talanta, 69, 393-396, 2006.
- [12] Hosseini, M.S.; Hosseini-Bandegharai, A.; Journal of hazardous Materials, 190, 755-765, 2011.
- [13] Arias, A.; Saucedo, I.; Navarro, R.; Gallardo, V.; Martinez, M.; Guibal, E.; Reactive & Functional Polymers, 71, 1059-1070, 2011.
- [14] Strikovskiy, A.G.; Jerabek, K.; Cortina, J.L.; Sastre, A.M.; Warshawsky, A.; Reactive and Functional Polymers, 28, 149-158, 1996.
- [15] Belkhouche, N.E.; Didi, M.A.; Hydrometallurgy, 103, 60-67, 2010.
- [16] Serarols, J.; Poch, J.; Llop, M.F.; Villaescusa, I.; Reactive and Functional Polymers, 41, 27-35, 1999.
- [17] Xie, F.; Zhang, T.A.; Dreisinger, D.; Doyle, F.; Minerals Engineering, 56, 10-28, 2014.
- [18] Stevens, G.W.; Tsinghua Science and Technology, 11, 165-170, 2006.
- [19] Coupez, B.; Boehme, C.; Wipff, G.; Journal of Phys. Chem. B., 107, 9484-9490, 2003.
- [20] Jia, Q.; Wang, Z.H.; Li, D.Q.; Niu, C.J.; Journal of Alloys and Compounds, 374, 434-437, 2004.
- [21] Lee, G.; Uchikoshi, M.; Mimura, K.; Isshiki, M.; Separation and Purification Technology, 67, 79-85, 2009.
- [22] Weiwei, W.; Xianglan, W.; Shulan, M.; Hongfei, L.; Deqian, L.; Journal of Rare Earth, 24, 685-689, 2006.
- [23] El-Sofany, E.A.; Journal of Hazardous Materials, 153, 948-954, 2008.
- [24] Dongbei, W.; Ying, X.; Deqian, L.; Shulan, M.; Journal of Colloid and Interface Science, 290, 235-240, 2005.
- [25] Huang, C.H.; Rare Earth Coordination Chemistry, Fundamentals and Applications, John Wiley, New York, 114-115, 2010.
- [26] Cotton, S.; Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley, New York, 2006.

Extraction of lanthanides from aqueous solutions using cyanex 301 impregnated XAD-4 resin

E. Delrish¹, A.R. Khanchi^{2,*} and J. Ahmadi²

1. MSc. in Chemistry, Nano-ophthalmology Department, Farabi Eye Hospital, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran & Faculty of chemistry, Shayrerey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Prof of Chemistry, Nuclear Fuel Cycle School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

Received: June 2014, Revised: August 2014, Accepted: September 2014

Abstract: In the present study, the adsorption behavior of an impregnated resin (Amberlite XAD-4 / Cyanex 301) in the presence of La (III), Sm (III), Ce (III), Gd (III), Dy (III), Nd (III) and Lu (III) ions were examined in aqueous media. In order to prepare impregnated resin, a desired amount of Cyanex 301 was diluted with ethanol at 1:1 volume ratio and then impregnation process was performed in a shaker with speed of 100 rpm at 25 °C during 24 hours. After separating the resin from the solution by filter paper, it was placed in an oven at 40 °C for 48 hours. The amount of impregnated Cyanex 301 was determined to be 49 percent. The k_d values of metal ions were determined under various pH, nitric acid, temperature and different amount of the adsorbent. To determine the amounts of metal ions, an inductively coupled plasma (ICP-AES) was used. The results showed that the maximum uptake for some heavy lanthanides such as Dy (III) and Lu (III) were take place at the pHs less than 4.8 while for La (III) and medium lanthanides, the maximum uptake values were observed in pH=5.1 and 4.3, respectively. Such behavior shows that it is possible to separate light lanthanides from heavy ones using the variation of pH. Based on these k_d results, it can be concluded that the lanthanides uptake decrease with increasing acid concentration.

Keywords: Extraction chromatography, impregnated resins, Lanthanides extraction, Amberlite XAD-4, Cyanex 301