استخراج لانتانیدها از ماتریس جامد با استفاده از کربن دي اکسید فوق بحراني

رضا عروج*+
تهران، سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

حسین ابوالقاسمی
تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۳۶۵

چکیده: یکی از مفیدترین روش‌های جداسازی لانتانیدها، استفاده از استخراج با سیال فوق بحرانی است. در این مطالعه، امکان استفاده از سیانکس ۳۰۲ و تری بوتیل فسفات به عنوان یک عامل استخراج کننده در حالت فوق بحرانی برای سه کاتیون La^{3+}، Nd^{3+} و Dy^{3+} مورد بررسی قرار گرفته شده است. در این پژوهش با استفاده از طراحی آزمایش اثر سه عامل فشار، سیانکس ۳۰۲ و TBP بر بازده استخراج، میزان تاثیر هر فاکتور، برهم‌کنش‌های دو و سه تایی برای سه کاتیون لانتانیدی مورد بررسی قرار گرفته شد. بالاترین میزان استخراج در حالتی که هر سه فاکتور اصلی در سطح بالای خود بودند مشاهده شد که به ترتیب مقدارهای ۲۳٫۴۰، ۴۲٫۴۹ و ۵۸٫۴۱ درصد برای La^{3+}، Nd^{3+} و Dy^{3+} حاصل شد.

واژه‌های کلیدی: استخراج فوق بحرانی، لانتانیدها، تری بوتیل فسفات، سیانکس ۳۰۲، طراحی آزمایش‌ها.

KEY WORDS: *Supercritical fluid extraction, Lanthanides, Tributyl phosphate, Cyanex 302, Design of experiments.*

مقدمه

در پساب‌های به دست آمده از صنایع متفاوت فلزی، به ویژه هسته ای، یون‌های فلزی متفاوتی وجود دارند که این یون‌ها باید از فاضلاب حذف و یا اینکه مورد بازیافت قرار گیرند. متداول‌ترین روش، استخراج مایع ـ مایع است که بیشتر برای حذف یون‌های فلزی رادیواکتیو به کارمی رود. روش‌های جداسازی ذکر شده به خاطر مصرف بالای انرژی و باقی ماندن مواد شیمیایی در فراورده‌ها ایجاد مشکل می‌کنند [۳ـ۱].

از جمله امتیازات استفاده از استخراج با سیال فوق بحرانی (SFE) می‌توان به جداسازی جزء استخراج شونده از سیال فوق بحرانی به وسیله‌ی کاهش فشار، گزینشی بودن استخراج، طبیعت خنثی CO_2 فوق بحرانی که باعث کاربرد وسیع آن در صنایع هسته ای شده است و کاهش اندازه تجهیزات در استخراج با استفاده از سیال فوق بحرانی نسبت به استخراج با حلال‌های آلی به خاطر کشش سطحی پایین‌تر آنها اشاره کرد [۶ـ۴].

به خاطر کشش ضعیف بین حلال و جزء حل شونده، بازده استخراج مستقیم یون‌های فلزی به وسیله‌ی CO_2 فوق بحرانی

*عهده دار مکاتبات
+E-mail: r_orouj@yahoo.com

Archive of SID
www.SID.ir

پایین بوده و نیاز به خنثی‌سازی بار می باشد. هنگامی که یون‌های فلزی بـه لیگاندهـای آلـی متصل می‌شونـد، شکل خنثی شـده را می‌گیرند و میزان حلالیت آنها در CO_2 فوق بحرانی به شدت زیاد می‌شود [۱۱ـ۷]. قدرت حلالیت سیال فوق بحرانی وابسته به چگالی سیال در ناحیه فوق بحرانی است. با افزایش فشار، چگالی سیال افزایش می‌یابد و باعث می شود که میزان حلالیت در CO_2 فوق بحرانی افزایش یابد و منجر به افزایش میزان شلاته فلزی (شلاته ترکیبی شامل یون‌های فلزی و حلقه آلی است) در CO_2 فوق بحرانی و در نتیجه باعث افزایش بازده استخراج شود [۱۵ـ۱۲].

با توجه به مصارف متنوع عنصرهای نادر خاکی، علی‌رغم استخراج روز افزون این ذخایر، قیمت این عنصرها همچنان در حال افزایش است. ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی عنصرها گروه لانتانیدها و مشتقات آنها، کاربردهای ضروری این فلزها را در زندگی مدرن امروزه به‌طور اساسی جلوه می‌دهد [۱۶و۱۷].

ترکیب‌های اورگانوفسفر که شامل اتم گوگرد می‌باشند، با هزینه به نسبت پایینی در دسترس بوده و دارای پایداری نسبی به علت وجود اتم گوگرد در محیط اسیدی هستند و به طور وسیعی در استخراج با حلال فرایندهای هیدرومتالورژی فلزهای سنگین کاربرد دارند [۱۸].

استخراج یون‌های لانتانیدی و اکتنیدها از یک نمونه زیست محیطی جامد نیز به وسیله‌ی پژوهشگران متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است. نخستین استخراج لانتانیدها با استفاده از سیال فوق بحرانی توسط لین گزارش شده است. در این گزارش او استخراج Lu^{3+}، Eu^{3+} و La^{3+} و یون اورانیل $(UO)^{2+}$ را از ماتریس کاغذ صافی سلولزی تحت شرایط مختلف مورد بررسی قرار داد.

SFE لانتانیدها از نمونه های زیست محیطی آبی نیز مورد تحقیق قرار گرفته است. *لین* و *وای* استخراج Lu^{3+}، Eu^{3+} و La^{3+} از محلول بافر استات با pH=۴ را مورد مطالعه قرار داده اند. بیشترین بازده استخراج زمانی حاصل می‌شود که CO_2 فوق بحرانی همراه با مخلوط لیگاندهای TTA و TBP در فشار ۱۵۰ اتمسفر و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شود. مشاهده شده است که بازده استخراج به وسیله‌ی TBP یا TTA به تنهایی انجام می‌شود، بازده ضعیفی را حاصل می کند. مطالعات مشابهی توسط *لینتز* و *تاچی کاون* در مورد اثر افزایشی ۱۰، ۲۰، ۳۰ درصد حجمیTBP به‌عنوان اصلاح‌گر CO_2 فوق بحرانی اشباع شده به وسیله‌ی TTA برای استخراج Yb^{3+}، Ce^{3+}، La^{3+}، Gd^{3+}، Dy^{3+}، Lu^{3+}، Sm^{3+} و Eu^{3+} از نمونه زیست محیطی آبی انجام شده است. استخراج کمی Dy^{3+}، Gd^{3+}، Lu^{3+}، Sm^{3+} و Eu^{3+} به وسیله‌ی CO_2 اصلاح شده با TBP ۳۰ درصد و اشباع شده با TTA بیش از ۹۰ درصد به‌دست آمده است. در حالی که استخراج تحت شرایط مشابه برای Yb^{3+}، Ce^{3+}، La^{3+} کم‌تر از ۷۰ درصد حاصل شده است [۲، ۴، ۵ و ۷].

تری بوتیل فسفات از ترکیب‌های فسفر دار آلی است که در دمای محیط به صورت مایع است. این ترکیب به صورت گسترده در استخراج با حلال‌های فلزی و به‌طور ویژه در فناوری هسته ای به خاطر قدرت استخراج کنندگی بالا برای یون‌های فلزی از یک محلول آبی با اسیدیته بالا استفاده می‌شود [۴].

روش طراحی آزمایش‌ها در بسیاری از مسایل کاربرد داشته و ابزار کار آمد برای اصلاح سیستم‌هاست. طراحی آزمایش‌ها مجموعه‌ای از روش‌هایی است که همگی با انجام یک سری آزمایش هدفمند و تحلیل نتیجه‌های آن، میزان تاثیر هر یک از عامل‌ها را بر رفتار (پاسخ) سیستم تعیین می‌کنند و بسته به ماهیت و محدودیت‌های حاکم بر مساله روش مناسب انتخاب می‌شود. از طرح عاملی 2^k که k عامل هر یک تنها در دو سطح در نظر گرفته می شود در این مطالعه استفاده شده است. سطوح بالا و پایین به ترتیب با (+) و (−) نشان داده شده‌اند [۱۹].

در این مطالعه، از طرح آزمایشی 2^3 استفاده شد. اثر سه عامل لیگاند سیانکس ۳۰۲، تری بوتیل فسفات (TBP) و فشار در استخراج سه کاتیون لانتانیدی La^{3+}، Nd^{3+} و Dy^{3+} مورد بررسی قرار گرفته شد. به منظور انجام محاسبه‌های آماری از نرم افزار Minitab ۱۳ استفاده شد.

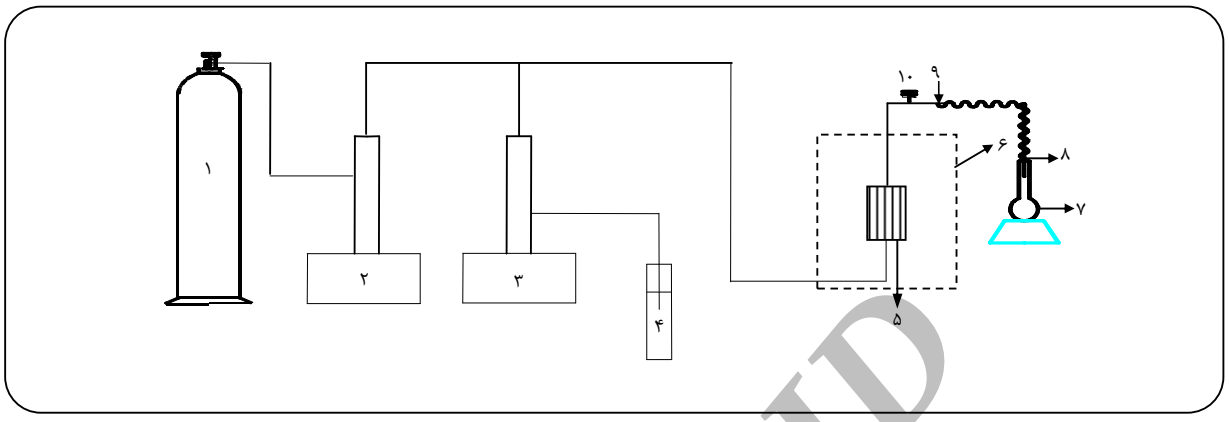
بخش تجربي

مواد شیمیایي

محلول‌های مورد استفاده La^{3+}، Dy^{3+} و Nd^{3+} به ترتیب از نمک‌های La_2O_3، $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ و $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ تهیه شدند. دیسپرسیوم نیترات از شرکت NB (آمریکا)، نئودیمیم نیترات از شرکت Riedel-dehaen (آلمان) و لانتانیم اکسید از شرکت مرک خریداری شد. از کربن دی اکسید خالص (۹۹/۹۹ درصد از شرکت داگا) برای تمامی استخراج‌ها استفاده شده است. لیگاند سیانکس ۳۰۲ با خلوص ۸۵ درصد و تری بوتیل فسفات

Archive of SID
www.SID.ir

با درجه خلوص ۹۹ درصد از شرکت Fluka خریداری شدند. از کاغذ صافی خریداری شده از شرکت مرک با قطر ۵ سانتی متر به‌عنوان ماتریس استفاده شد. برای تهیه محلول شستشو از نیتریک اسید ۶۵ درصد مرک استفاده شد.



شکل ۱ـ نمایی از دستگاه استخراج SFE، ۱ـ مخزن کربن دی اکسید، ۲ـ پمپ اصلی، ۳ـ پمپ اصلاح‌گر، ٤ـ مخزن اصلاح‌گر، ۵ ـ سل استخراجی، ٦ـ حمام، ۷ـ ظرف جمع آوری کننده، ۸ و ۹ـ خروجی و ورودی ژاکت حرارتی، ۱۰ـ شیر مکانیکی.

دستگاه استخراج

به منظور استخراج با سیال فوق بحرانی، دستگاه SFE شرکت THAR Design استفاده شد. کربن دی اکسید با عبور از یک مبدل حرارتی به دمایی در حدود ۵ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. پمپ CO_2 را با فشار زیادی وارد سل استخراج که درون یک حمام گرمایی قرار دارد، می کند. در این مطالعه از سل استخراجی با حجم ۱۰ سانتی متر مکعب (L=۱۲/۷ cm ،d=۱ cm) استفاده شده است. به‌منظور کاهش حجم مرده سل از دانه‌های شیشه‌ای برای پر کردن حجم مرده سل استخراجی استفاده شد.

فشار سل استخراج با دقت ۱ اتمسفر و دمای آن با دقت ۱ درجه سانتی‌گراد تنظیم می شود. پس از سل استخراج یک شیر مکانیکی قرار دارد که در زمان استخراج استاتیک این شیر بسته است و نمونه در تماس با سیال فوق بحرانی در دما و فشار مناسب قرار می گیرد. در زمان استخراج دینامیک با باز کردن شیر مذکور عبور پیوسته سیال از سل فراهم می‌شود.

روش کار بدین صورت می باشد که میزان ۵۰ µlit یون‌های لانتانیدی از محلول ذخیره ۲۰۰۰۰ ppm روی کاغذ صافی spiked شده و اجازه می دهیم تا در دمای اتاق خشک شود. کاغذ صافی حاوی نمونه‌ها را درون سل قرار داده و سپس لیگاند سیانکس ۳۰۲ و تری بوتیل فسفات را به‌وسیله‌ی سرنگ Hamilton به سل استخراج اضافه کرده و حجم باقی مانده سل را از شیشه پر کرده و درون حمام قرار می دهیم. سل درون حمام در مسیر جریان کربن دی اکسید قرار گرفته و نمونه آماده استخراج به‌وسیله‌ی سیال فوق بحرانی می‌باشد.

در این مطالعه، ابتدا از استخراج استاتیکی و سپس از استخراج دینامیکی استفاده شده است. نمایی از دستگاه استفاده شده در این مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است.

تجزیه عنصري

بعد از اتمام استخراج، محتویات درون سل شامل کاغذ صافی و دانه‌های شیشه‌ای درون آن به وسیله‌ی نیتریک اسید ۱ مولار مورد شستشو قرار گرفته و بعد از رساندن به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر، برای تعیین میزان غلظت هر یک از یون‌های لانتانیدی از ICP استفاده شده است. برای انجام تجزیه‌های مربوط از استانداردهای ۱۰،۵،۲،۱ ppm برای هر یک از یون‌های لانتانیدی استفاده شده است.

طراحي آزمایش‌ها

تشکیل کمپلکس بین لانتانیدهای سه ظرفیتی با سیانکس‌ها و تری بوتیل فسفات مطابق رابطه‌های زیر است [۲۰و۲۱]:

$$Ln^{3+} + 3[(HL)_2] \leftrightarrow Ln(HL_2)_3 + 3H^{3+} \quad (1)$$

$$Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O + 3TBP \leftrightarrow Ln(NO_3)\cdot 3TBP + xH_2O \quad (2)$$

Archive of SID
www.SID.ir

Ln^{3+} نشان دهنده یون‌های لانتانیدی ۳ ظرفیتی و HL نشان دهنده لیگاند سیانکس است. مشاهده می‌شود کمپلکسی که هر

جدول ۱ـ مقدارهای سطوح بالا (+) و پایین (-) برای هر یک از فاکتورها.

Factors	(-)	(+)
A: Pressure (atm)	۱۳۰	۲۲۰
B: Ligand (µlit)	۶۰	۱۲۰
C: TBP (µlit)	۲۰	۵۰

یک از لانتانیدها با سیانکس و تری بوتیل فسفات تشکیل می‌دهند به ترتیب۶ و ۳ برابر میزان مول یون لانتانیدی است.

جدول ۲ـ شرایط عملیاتی برای استخراج یون‌های لانتانیدی.

زمان استخراج دینامیکی	۲۵ دقیقه
زمان استخراج استاتیک	۲۰ دقیقه
دمای حمام	۶۰ درجه سانتی‌گراد
دبی خروجی	۲ میلی لیتر بر دقیقه

جدول ۳ـ مقدارهای استخراج هر یک از یون‌های لانتانیدی.

Run	Experimental Factors			Extraction (wt %)		
	A	B	C	La^{3+}	Nd^{3+}	Dy^{3+}
۱	−	−	−	۰/۱۹۷	۰/۳۷	۰/۵۰
۲	+	−	−	۱۸/۰۹	۳۰/۲۱	۵۰/۲۸
۳	−	+	−	۲۰/۴۶	۲۹/۷۰	۳۶/۵۷
۴	−	−	+	۲۲/۰۸	۲۶/۶۲	۳۶/۶۰
۵	+	+	−	۱۳/۷۷	۲۲/۴۰	۲۷/۱۸
۶	+	−	+	۱۰/۳۵	۲۵/۴۰	۲۸/۴۷
۷	−	+	+	۱۵/۷۸	۷/۷۵	۵/۱۰
۸	+	+	+	۲۳/۴۰	۴۲/۴۹	۵۸/۴۱

سطوح بالا و پایین انتخاب شده برای سه فاکتور اصلی در جدول ۱ و سایر شرایط آزمایش‌ها در جدول ۲ ارایه شده اند.

نتیجه‌ها و بحث

میزان استخراج یون‌هاي لانتانیدي

میزان درصد بازده استخراج برای سه کاتیون لانتانیدی در شرایط متفاوت در جدول ۳ ارایه شده است. از نتیجه‌های استخراج به دست آمده مشاهده می‌شود که در حالتی که هر سه فاکتور اصلی در سطح بالای خود هستند، بیشترین میزان استخراج به دست می‌آید به طوری که میزان استخراج ۲۳/۴۰، ۴۲/۴۹ و ۵۸/۴۱ درصد به ترتیب برای La^{3+}، Nd^{3+} و Dy^{3+} حاصل می‌شود.

همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش عدد اتمی لانتانیدها، میزان تاثیر هر یک از فاکتورها بر تابع پاسخ افزایش می یابد. در بهترین آزمایش (آزمایش شماره ۸)، انتخاب‌پذیری Dy^{3+} به Nd^{3+}، ۱/۳۷ و Dy^{3+} به La^{3+}، ۲/۵۰ و Nd^{3+} به La^{3+}، ۱/۸۲ است. با توجه به آنچه گفته شد، استخراج گزینشی دو فلز از این گروه که دارای تفاوت عدد اتمی زیادی باشند امکان‌پذیر است به طوری که کاتیون سنگین تر بیشتر استخراج می‌شود.

نتیجه‌هاي حاصل از آنالیز نمونه ها

با استفاده از نرم افزار Minitab۱۳ تاثیر هر یک از فاکتورها به دست می آید. مقدارهای تاثیر هر یک از فاکتورها بر استخراج عنصرهای لانتانیدی در جدول ۴ ارایه شده است. با توجه به تاثیر یکسان هر یک از فاکتورها بر میزان استخراج یون‌های لانتانیدی، توضیحات برای یون دیسپرسیم ارایه شده است و برای دو فلز دیگر نیز مشابه آن است.

قدر مطلق اندازه هر یک از تاثیرات بیانگر چگونگی تاثیر آن عامل بر پاسخ است. علامت مثبت برای این تاثیرها بدین معنی است که آن عامل در گستره‌ی سطوح انتخاب شده روی پاسخ اثر افزایشی دارد و علامت منفی بدین معنی است که عامل مورد بررسی در گستره‌ی سطوح انتخاب شده روی پاسخ اثر کاهشی دارد.

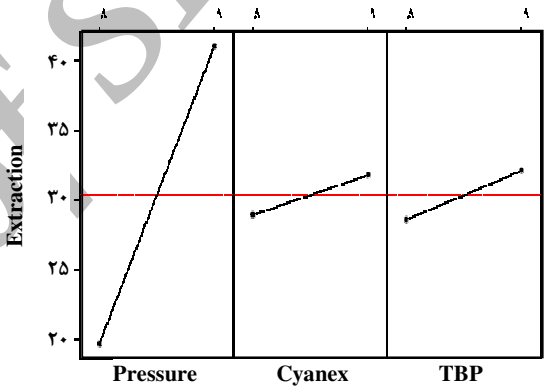
Archive of SID

www.SID.ir

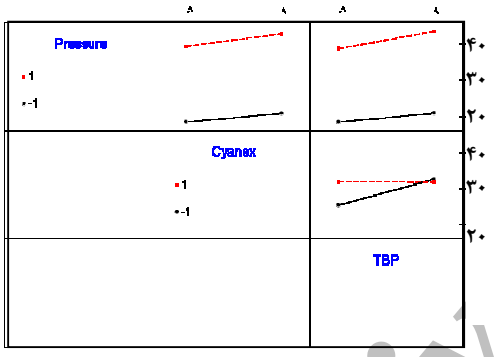
از نتیجه‌های به دست آمده مشاهده می گردد که هر سه عامل فشار، میزان لیگاند و TBP دارای تاثیر مثبت بر استخراج سه کاتیون لانتانیدی هستند. همچنین برای هر سه کاتیون لانتانیدی مشاهده می شود که ترم ABC دارای بالاترین تاثیر بر میزان استخراج است.

جدول ۴ـ میزان تاثیر هریک از فاکتورها بر بازده استخراج کاتیونهای لانتانیدی.

Term	Effect		
	La^{3+}	Na^{3+}	Dy^{3+}
A	۱/۷۷۳	۱۴/۰۵	۲۱/۳۹۲
B	۵/۶۷۳	۴/۹۳۵	۲/۸۵۳
C	۴/۷۷۳	۴/۸۹۵	۳/۵۱۲
AB	−۱/۳۰۸	−۰/۲۹۵	۰/۵۶۸
AC	−۳/۸۲۸	۲/۷۴۵	۱/۱۹۷
BC	−۲/۲۹۸	−۵/۸۲۵	−۳/۶۳۲
ABC	۱۰/۹۸۳	۱۰/۹۸۳	۳۰/۱۵۳



شکل ۲ـ چگونگی تاثیر فاکتورهای اصلی بر میزان استخراج کاتیون دیسپرسیم.



شکل ۳ـ برهم‌کنش‌های دو تایی بر استخراج دیسپرسیم.

بررسي اثر فاكتورهاي اصلي

فاکتورهای اصلی که در این آزمایش مورد بررسی قرار گرفتند عبارت‌اند از: فشار (A)، میزان لیگاند (B) و میزان تری بوتیل فسفات (C). شکل ۲ نشان دهنده چگونگی تاثیر هر یک از فاکتورهای اصلی از سطح پایین (−) به سطح بالا (+) بر میزان استخراج یون دیسپرسیم است. برای یون دیسپرسیم فشار بالاترین تاثیر را بر بازده استخراج می گذارد. دو عامل دیگر تاثیر کم‌تری را بر بازده استخراج نشان می دهند.

اثر فشار

همانطور که انتظار می رود و از شکل ۲ نیز مشاهده می‌شود، با افزایش فشار، میزان استخراج افزایش می یابد. قدرت حلالیت سیال فوق بحرانی مربوط به چگالی سیال در ناحیه فوق بحرانی است که با افزایش فشار، چگالی سیال فوق بحرانی نیز افزایش می یابد. با افزایش فشار قدرت حل کنندگی و بارگیری سیال فوق بحرانی به قدرت حل کنندگی مایع نزدیک شده و در بسیاری از موردها میزان انحلال از میزان انحلال به وسیله‌ی حلال مایع به علت داشتن خواص بهتر انتقال جرم، بالاتر می رود.

میزان لیگاند

Archive of SID
www.SID.ir

در استخراج فلزها با توجه به نیاز به خنثی سازی بار برای استخـراج مطلوب فلزات بـه وسیلـه‌ی CO_2 فـوق بحرانی، بدون استفاده از لیگاند مناسب نمی‌توان به استخراج مطلوبی دست یافت. با توجه به شکل ۲ با افزایش میزان لیگاند، امکان برخورد و زیست محیطی، استفاده از سطح بالای لیگاند مطلوب نیست. به عبارت دیگر طراحی آزمایش‌ها باید به صورتی باشد که با نگه داشتن میزان لیگاند در سطح پایین و تغییر سایر پارامترها، بتوان به میزان مناسب استخراج دست یافت.

میزان تري بوتيل فسفات

از شکل ۲ مشاهده می‌شود که TBP نیز دارای تاثیر مثبت بـر میزان استخراج یون دیسپرسیم است. تری بوتیل فسفات دارای اثر افزایش با لیگاندها است. با توجه به بالا بودن عدد کئوردیناسیون برای لانتانیدهای سه ظرفیتی (۸ تا ۹)، تری بوتیل فسفات به احتمال با ماتریس برای مکان‌های خالی کوئوردیناسیونی به وسیله‌ی تشکیل ترکیب اضافی با کمپلکس سیانکس CO_2-۳۰۲ فوق بحرانی رقابت می‌کند که باعث افزایش بازده استخراج می‌شود. علت استفاده از TBP در استخراج به وسیله‌ی مخلوط لیگاندها را می توان قطبیت بالا و حلالیت بالای آن در CO_2 فوق بحرانی دانست.

بررسي برهم‌كنش‌هاي دوتايي

برهم‌کنش‌های دوتایی فاکتورهای مورد بررسی در شکل ۳ آورده شـده‌انـد. همان‌طور کـه مشاهده می‌شـود، خطـوط برخـی نمودارها تقریبـا موازی هستند کـه این امـر دلالت بر عدم وجـود برهم‌کنش‌های بین دو عامل مورد بررسی دارد. در مورد اثر AC واکنش میان ماده مورد نظر و عامل کمپلکس کننده افزایش یافته و بـه دنبال آن میـزان استخراج فلز افزایش می‌یابـد. برای رسیدن به استخراج‌های مناسب‌تر و بالاتر، میزان لیگاند باید در سطح بالا نگه داشته شود. باید توجه داشت که با توجه به مسایل اقتصادی و مشاهده می‌شود. که خطوط با یکدیگر تداخل دارند که دلالت بر وجود ابرهم‌کنش بین این دو عامل است. برهم‌کنش بیانگر این موضوع است که اثر هر عامل به سطحی که برای عامل انتخاب شده است، بستگی دارد.

نتيجه‌گيري نهايي

به طور کلی از آزمایش‌های انجام شده می توان نتیجه‌های زیر را بیان کرد:

– از بین فاکتورهای اصلی مورد بررسی، هر سه عامل فشار، میزان لیگانـد و TBP دارای تاثیر مثبت بـر استخراج سـه کاتیـون La^{3+}، La^{3+} و Dy^{3+} مطابق جدول ۴ هستند.

– در آزمایش شماره ۸ که در آن هر سه فاکتور اصلی در سطح بالای خود می باشند، بیشترین میزان استخراج مشاهده گردید به طوری که میزان استخراج ۲۳٫۴۰، ۴۲٫۴۹ و ۵۸٫۴۱ درصد به ترتیب برای La^{3+}، La^{3+} و Dy^{3+} حاصل شود.

– با افزایش عدد اتمی لانتانیدها میزان تاثیر هر یک از فاکتورها بر تابع پاسخ افزایش می یابد. در آزمایش شماره ۸ انتخاب پذیری Dy^{3+} به Nd^{3+}، ۱٫۳۷ و Dy^{3+} به La^{3+}، ۲٫۵۰ و Nd^{3+} به La^{3+}، ۱٫۸۲ می باشد.

تاریخ دریافت: ۸۵/۱۲/۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۶/۷/۲۳

مراجع

[۱] ابوالقاسمی، حسین؛ عروج، رضا؛ طبسی، محسن؛ بررسی عوامل موثر بر استخراج فلزات (کبالت، مس، جیوه و اورانیم) با استفاده از سیال فوق بحرانی، *مجله مهندسی شیمی*، شماره ۲۳، ص ۲۲ (۱۳۸۵).

[2] Seung Nam Joung, Sang Jun Yoon, Sun Young Kim, Ki-Pung Yoo, Extraction of Lanthanide Ions from Aqueous Solution by Modified Supercritical CO_2:tri-n-butylphosphate + CO_2 and bis-2-ethylhexyl phosphoric acid + CO_2, *Journal of Supercritical Fluids*, **18**, 157 (2000).

[3] Mark A. Mchugh and Val J. Krakonis, "Supercritical Fluid Extraction", Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering (1994).

Archive of SID
www.SID.ir

[4] Yoshihiro Meguro,Shuichi Iso, Jin Ougiyanagi and Zenko Yoshida, Extraction of Uranium and Lanthanide (III) Ions into Supercritical CO_2 Fluid Containing β-Diketone and Tributylphosphate, *Analytical Sciences*, **17**, i721 (2001).

[5] Yuehe Lin, Chien M. Wai, Fred M. Jean and Russ D. Brauer, Supercritical Fluid Extraction of Thorium and Uranium Ions from Solid and Liquid Materials with Fluorinated β-Diketones and Tributyl Phosphate, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1190 (1994).

[6] Richard A. Ferrieri, Supercritical Fluids in Medical Radioisotope Processing and Chemistry, Part I: Technology Instrumentation and Methodology, *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceutical*, **46**, 893 (2003).

[7] Yuehe Lin and Wai, C.M., Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides with Fluorinated β-Diketone and Tributylphosphate, *Anal.Chem.*, **66**, 1971 (1994).

[8] Gervais, F., Perre, C., Sarrade, S., Barna, L., Moszkowicz, P. and Bargues, S., Coefficients of Cobalt Chelates and Chelating Agents between Aqueous Solutions and Supercritical Carbon Dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, **27**, 157 (2003).

[9] Juncheng Lin, Wei Wang and Ganzuo Li, A New Strategy for Supercritical Fluid Extraction of Copper Ions, *Talanta*, **53**, 1149 (2001).

[10] Laintz, K. E., Wai, C. M., Yonker, C. R. and Smith, R. D., Extraction of Metal Ions from Liquid and Solid Materials by Supercritical Carbon Dioxide, *Anal. Chem*., **64**, 2875 (1992).

[11] Can Erkey, Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Metals from Aqueous Solutions: A Review, *Journal of Supercritical Fluids,* **17**, 259 (2000).

[12] Ashraf-Khorassani, M. and Larry T. Taylor, Supercritical Fluid Extraction of Mercury(II) Ion via in situ Chelating and Pre-formed Mercury Complex's from Different Matrices, *Analytica Chimica Acta*, **379**, 1 (1999).

[13] Neil G. Smart, Thomas E. Carleson, Sadik Elshani, Shaofen Wang and Chien M. Wai, Extraction of Toxic Heavy Metals Using Supercritical Fluid Carbon Dioxide Containing Organophosphorus Reagents, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **36**, 1819 (1997).

[14] Yuehe Lin, Chongxuan Liu, Hong Wu, Supercritical Fluid Extraction of Toxic Heavy Metals and Uranium from Acidic Solution with Sulfur-Containing Organophosphorus Reagents, *Ind. Eng. Chem. Res*., **42**, 1400 (2003).

[15] Shamsipur, M., Ghiasvand, A.R. and Yamini, Y., Extraction of Uranium from Solid Matrices Using Modified Supercritical Fluid CO_2, *Journal of Supercritical Fluids*, **20**, 163 (2001).

[16] Haxel, G.B., Hedrick J.B., Orris, G.J, Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology, U.S. Geological Survey Fact Sheet 087-02 (2002).

[17] Lundi, R., Wilson, J.R, Rare Earth Metals Find Interesting New Uses Despite Lack of Engineering Data, *Imperial College Press*, (2002).

[18] Wai, C.M., Shaofen Wang, Supercritical Fluid Extraction: Metals as Complexes, *Journal of Chromatography*, **785**, 369 (1997).

[19] Montgomery, D.C., "Design and Analysis of Experimental", John Wiley & Soms, Fourth Edition.

Archive of SID

www.SID.ir

[20] Muhammad Idiris Saleh, Md. Fazlul Bari, and Bahruddin Saad, Solvent Extraction of Lanthanum (III) from Acidic Nitrate-Acetato Medium by Cyanex 272 in Toluene, *Hydrometallurgy*, **63**, 75 (2000).

[21] Dongbei Wu, Chunji Niu, Deqian Li, and Yan Bai, Solvent Extraction of Scandium(III), Yttrium(III), Lanthanum(III) and Gadolinium(III) Using Cyanex 302 in Heptane from Hydrochloric Acid Solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, **374**, 442 (2004).

Archive of SID

www.SID.ir