

## CHIẾT LỎNG-LỎNG ZIRCONI(IV) BẰNG TÁC NHÂN AMIN BẬC CAO CTAB/n-HEXAN TỪ MÔI TRƯỜNG AXIT SUNFURIC

Chu Mạnh Nhung<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Ánh Tuyết<sup>2</sup>, Nguyễn Văn Quế<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên,

<sup>2</sup>Trường Đại học Y Dược - ĐH Thái Nguyên

### TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu các điều kiện ảnh hưởng đến độ hấp thụ quang của phức ZrXO. Kết quả nghiên cứu cho thấy các điều kiện tối ưu như: bước sóng hấp thụ tối ưu là  $\lambda = 535$  nm, môi trường  $H_2SO_4$  tối ưu là 0,35 M,  $V_{Zr, 5.10^{-3}M} / V_{XO, 5.10^{-3}M} = 5.0/5.2$ . Đường chuẩn xác định nồng độ Zr(IV) trong môi trường  $H_2SO_4$  0,35 M bằng XO là tuyến tính trong khoảng ( $10^{-4} \div 5.10^{-3}$  M) tại bước sóng 535 nm. Các điều kiện tối ưu khi chiết Zr(IV) bằng dung môi CTAB/n-hexan gồm: Zr(IV)  $5.10^{-3}$  M, môi trường  $H_2SO_4$  0,35 M, CTAB  $10^{-4}$  M,  $V_o/V_a = 1/1$ , thời gian tiếp xúc pha và phân pha là 20 phút, hiệu suất chiết Zr(IV) đạt 73,26 %. Hiệu suất chiết Zr(IV) khi có  $Na_2SO_4$  0,25 M đạt cao nhất là 76,24 %. Đặc biệt, nhóm tác giả đã xây dựng các đường đẳng nhiệt chiết Zr(IV) trong các môi trường axit  $H_2SO_4$  (0,15 - 1,0 M); theo giản đồ Mc Cable-Thiele với  $V_o/V_a = 1/1$  và 2/1 số bậc chiết Zr(IV) lý thuyết lần lượt là 4 và 2; qua 5 bậc chiết hiệu suất chiết Zr(IV)  $5.10^{-3}$  M đạt 96,21%; dung lượng chiết Zr(IV) của CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan qua 5 lần tiếp xúc pha là LO = 0,4491 g/L.

**Từ khóa:** Zr(IV),  $H_2SO_4$ , CTAB, n-hexan, dung lượng chiết, đường đẳng nhiệt chiết, giản đồ Mc Cable-Thiele.

*Ngày nhận bài: 08/10/2019; Ngày hoàn thiện: 12/5/2020; Ngày đăng: 21/5/2020*

## LIQUID-LIQUID EXTRACTION OF ZIRCONIUM (IV) USING HIGH AMINE CTBA/n-HEXAN FROM SUNFURIC ACID MEDIA

Chu Manh Nhung<sup>1\*</sup>, Nguyen Thi Anh Tuyet<sup>2</sup>, Nguyen Van Que<sup>2</sup>

<sup>1</sup>TNU - University of Education,

<sup>2</sup>TNU - University of Medicine and Pharmacy

### ABSTRACT

In this study, we investigated the effect of three fundamental parameters (absorbance wavelength, concentration of  $H_2SO_4$  and volume ratio of Zr and XO) on the optical property of ZrXO complex. The results showed that ZrXO complex can obtain the maximum absorbance wavelength of 535 nm at 0.35 M  $H_2SO_4$  and  $V_{Zr, 5.10^{-3}M} / V_{XO, 5.10^{-3}M} = 5.0/5.2$ . The calibration curve for determination of Zr(IV) at 535 nm is linear in the concentrations range from  $10^{-4}$  to  $5.10^{-3}$  M. The optimal conditions for efficiency of Zr(IV), including: with 0.35 M  $H_2SO_4$  for  $E = 73.26$  %; with  $V_o/V_a = 1/1$ ,  $E = 73.26$  %; contact time and equilibrium time of two phases were 20 minutes,  $E = 73.26$  %; the extraction efficiency of Zr(IV) is the highest when there is 0.25 M  $Na_2SO_4$ . Special, we introduced some characteristics of the extraction system Zr- $H_2SO_4$ -CTAB, that were: built extraction isotherms of Zr(IV) at concentrations (0.15-1.0 M) of  $H_2SO_4$ ; The Mc Cable-Thiele plot indicated with  $V_o/V_a = 1/1$  the degrees of the theory extraction of Zr(IV) were 4 and  $V_o/V_a = 2/1$  were 2; extracts 96.21 % of Zr(IV) from Zr(IV)  $5.10^{-3}$  M through 5 times; loading organic of  $10^{-4}$  M CTAB in n-hexan was determined to be LO = 0.4491 g/L through 5 times of phases contact.

**Keywords:** Zr(IV),  $H_2SO_4$ , CTAB, n-hexan, loading organic, extraction isotherm, Mc Cable-Thiele plot.

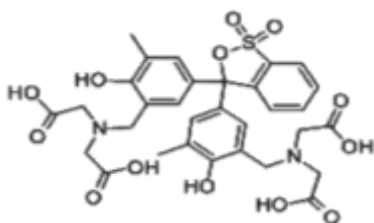
*Received: 08/10/2019; Revised: 12/5/2020; Published: 21/5/2020*

\* Corresponding author. Email: [chumanhnhuong@dhsptn.edu.vn](mailto:chumanhnhuong@dhsptn.edu.vn)

## 1. Giới thiệu

Zirconi (Zr) có thể được tinh chế bằng nhiều phương pháp như sắc ký trao đổi ion, kết tinh kết tủa phân đoạn, thăng hoa. Phương pháp chiết lỏng - lỏng là một trong những phương pháp phổ biến để tách Zr(IV) và thường kết hợp với phép đo quang phổ UV-Vis để xác định hàm lượng [1]. Bên cạnh các tác nhân như D2EHPA, PC88A, TBP, một tác nhân chiết khá hiệu quả là Cetyl Trimetyl Amino Bromua (CTAB) được hòa tan trong các chất pha loãng như  $\text{CCl}_4$ , benzen, hexan,... đang được các nhà hóa học quan tâm nghiên cứu chiết Zr(IV) trong các môi trường axit [2]-[9]. Tuy nhiên, phức giữa Zr(IV) và các tác nhân chiết trên thường không có màu trong vùng UV-Vis, vì vậy khi nghiên cứu chiết tách Zr cần sử dụng máy móc rất hiện đại.

Hiện nay, xylen da cam (XO) là một thuốc thử hữu cơ có độ nhạy, độ chọn lọc cao để tạo phức màu đối với các vết vi lượng của các ion kim loại số oxi hóa cao trong đó có ion Zr(IV) [6]-[8]. XO có công thức phân tử  $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{S}$ , khối lượng mol phân tử 672,67 (g/mol), khối lượng riêng 0,855 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ); XO thường được kí hiệu là  $\text{H}_2\text{R}$ , với công thức cấu tạo như sau:



Trong bài báo này, nhóm tác giả sử dụng XO để xác định nồng độ Zr(IV) sau khi chiết từ môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bằng CTAB trong n-hexan thông qua phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis.

## 2. Thục nghiệm

### 2.1. Thiết bị, hóa chất

- Máy quang phổ UV-Vis 1700 (Nhật Bản), phễu chiết, máy lắc và các dụng cụ khác dùng trong phân tích thể tích.
- $\text{ZrCl}_4$ , CTAB, n-hexan, XO,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , đều có độ tinh khiết phân tích.

### 2.2. Phương pháp

- Xây dựng đường chuẩn: Để xác định nồng độ Zr, nhóm tác giả đo độ hấp thụ quang của dung dịch  $\text{ZrXO}$  có nồng độ từ  $10^{-4}$  đến  $5 \cdot 10^{-3}$  M trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,35 M tại bước sóng 535 nm.

- Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu và qui trình chiết:

+ Pha nước: dung dịch Zr(IV)  $5 \cdot 10^{-3}$  M trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  từ 0,05 ÷ 1 M.

+ Pha hữu cơ: CTAB  $10^{-4}$  M trong n-hexan

+ Qui trình chiết: Lấy thể tích pha hữu cơ và pha nước theo tỉ lệ 1/1 cho vào các phễu chiết, lắc phễu chiết 20 phút và để cân bằng tách hai pha 15 phút. Tách lấy pha nước, đem tạo phức với thuốc thử XO  $5 \cdot 10^{-3}$  M và tiến hành đo độ hấp thụ quang (A) của dung dịch phức tại bước sóng 535 nm. Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất chiết Zr(IV) được tiến hành tương tự như trên chỉ thay đổi nồng độ của yếu tố tương ứng. Các giá trị độ hấp thụ quang (A) được dùng để tính hiệu suất chiết (%E) của Zr(IV) theo công thức (1).

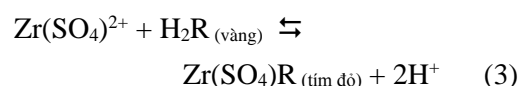
$$\%E = \frac{[\text{Zr}]_o}{[\text{Zr}]_{bd}} \cdot 100 = \frac{[\text{Zr}]_o}{[\text{Zr}]_a + [\text{Zr}]_o} \cdot 100 \quad (1)$$

trong đó:  $[\text{Zr}]_{bd} = [\text{Zr}]_o + [\text{Zr}]_a$ ;  $[\text{Zr}]_o$ ,  $[\text{Zr}]_a$  lần lượt là nồng độ của Zr(IV) trong pha hữu cơ và pha nước.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Khảo sát phổ hấp thụ phân tử của XO và $\text{ZrXO}$

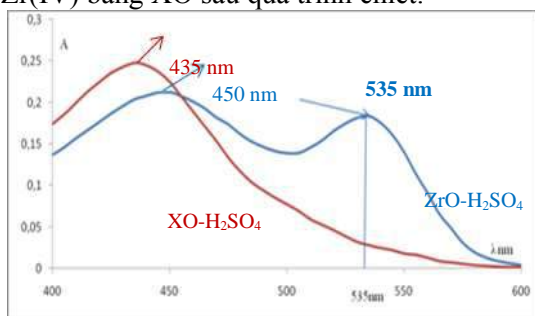
Trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,3 - 0,5 M, quá trình tạo phức màu xảy ra theo các phương trình phản ứng (2) và (3) như sau:



Tiến hành đo độ hấp thụ quang của  $\text{ZrXO}$ , XO ở dải bước sóng từ 400 ÷ 600 nm. Kết quả được chỉ ra ở hình 1.

Hình 1 cho thấy bước sóng hấp thụ tối ưu của  $\text{ZrXO}$  là 450 nm và 535 nm, còn của XO là 435 nm. Vì vậy, nhóm tác giả lựa chọn bước

sóng 535 nm là bước sóng tối ưu khi xác định Zr(IV) bằng XO sau quá trình chiết.



**Hình 1.** Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis của XO và ZrXO trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,35 M

**3.2. Nghiên cứu các điều kiện ảnh hưởng đến độ hấp thụ quang của phức ZrXO**

Xác định môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Khi tăng nồng độ axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> từ 0,05 đến 1M độ hấp thụ quang của phức ZrXO và XO thay đổi không nhiều. Tuy nhiên, ở môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,35M nhận thấy độ hấp thụ quang của XO là nhỏ nhất và độ hấp thụ quang của phức ZrXO lớn. Như vậy, nhóm tác giả lựa chọn môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,35 M để đo độ hấp thụ quang của phức ZrXO.

Xác định thể tích XO: dung dịch Zr(IV) 5.10<sup>-3</sup> M trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,35 M được tạo phức với thể tích XO 5.10<sup>-3</sup>M trong khoảng 4,8 đến 5,4 mL để dung dịch có màu tím đỏ. Tiến hành tạo phức nhiều lần nhóm tác giả

**3.4.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và cân bằng phân pha**

**Bảng 1.** Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và cân bằng tách 2 pha đến hiệu suất chiết Zr(IV) (Hệ chiết: Zr(IV) 5.10<sup>-3</sup> M; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,35 M; CTAB 10<sup>-4</sup> M/n-hexan)

| Tiếp xúc pha (phút)             | 1      | 5      | 10     | 15     | 20            | 25     | 30     | 35     |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|
| A                               | 0,0783 | 0,0691 | 0,0641 | 0,0583 | <b>0,0523</b> | 0,0563 | 0,0587 | 0,0602 |
| %E                              | 57,94  | 63,01  | 65,76  | 68,96  | <b>72,27</b>  | 70,07  | 68,74  | 67,92  |
| <b>Cân bằng phân pha (phút)</b> |        |        |        |        | <b>20</b>     |        |        |        |
| A                               | 0,0585 | 0,0582 | 0,0562 | 0,0541 | <b>0,0523</b> | 0,0539 | 0,0556 | 0,0568 |
| %E                              | 68,85  | 69,02  | 70,12  | 71,28  | <b>72,27</b>  | 71,39  | 70,45  | 69,79  |

Từ bảng 1 cho thấy: hiệu suất chiết Zr(IV) tăng mạnh khi tăng thời gian lắc từ 1 - 20 phút, còn khi lắc lớn hơn 20 phút, hiệu suất chiết Zr(IV) giảm. Mặt khác, hiệu suất chiết Zr(IV) tăng khi tăng thời gian cân bằng phân pha. Vì vậy trong các nghiên cứu tiếp theo nhóm tác giả lựa chọn thời gian tiếp xúc và cân bằng pha cùng là 20 phút để hiệu suất chiết Zr(IV) thu được lớn nhất.

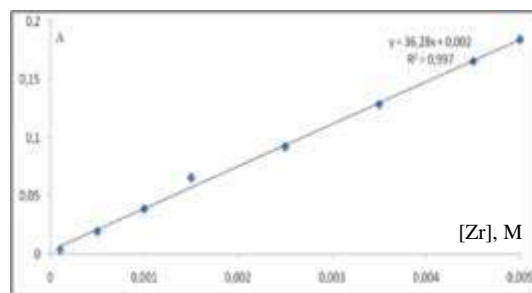
**3.4.2. Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Kết quả ở bảng 2 cho thấy: khi nồng độ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tăng từ 0,05 - 0,35 M, hiệu suất chiết Zr(IV) tăng. Khi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > 0,35 M, hiệu suất chiết Zr(IV) giảm dần. Trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,35 M hiệu suất

nhận thấy với 5,0 mL Zr(IV) 5.10<sup>-3</sup> M cần 5,2 mL XO 5.10<sup>-3</sup> M là tỷ lệ thích hợp nhất.

**3.3. Xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ Zr(IV)**

Đường chuẩn xác định Zr(IV) (từ 10<sup>-4</sup> - 5.10<sup>-3</sup> M) trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,35 M được chỉ ra ở hình 2.



**Hình 2.** Đường chuẩn xác định Zr(IV) trong môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,35 M tại λ = 535 nm

Phương trình đường chuẩn xác định Zr(IV) có dạng A = 36,28.C + 0,002 với hệ số tương quan R = 0,9985 ≈ 1 là rất tốt. Vì vậy, nhóm tác giả sử dụng phương trình đường chuẩn này để xác định nồng độ Zr(IV) trong các phép nghiên cứu tiếp theo.

**3.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chiết Zr(IV) từ môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bằng CTAB trong n-hexan**

Các kết quả được chỉ ra ở bảng 1 đến bảng 5 và hình 3.

chiết Zr(IV) đạt giá trị cao nhất là 73,26 %. Dung dịch  $H_2SO_4$  0,35 M được chọn là môi trường tối ưu để chiết Zr(IV) bằng CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan.

**Bảng 2.** Ảnh hưởng của nồng độ  $H_2SO_4$  đến hiệu suất chiết Zr(IV) bằng CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan (Hệ chiết: Zr  $5 \cdot 10^{-3}$  M)

| [ $H_2SO_4$ ], M | 0,01   | 0,05   | 0,1    | 0,25          | 0,5    | 0,75   | 2,0    |
|------------------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|
| A                | 0,0517 | 0,0509 | 0,0506 | <b>0,0505</b> | 0,0524 | 0,0527 | 0,0594 |
| %E               | 72,60  | 73,04  | 73,21  | <b>73,26</b>  | 72,22  | 72,05  | 68,36  |

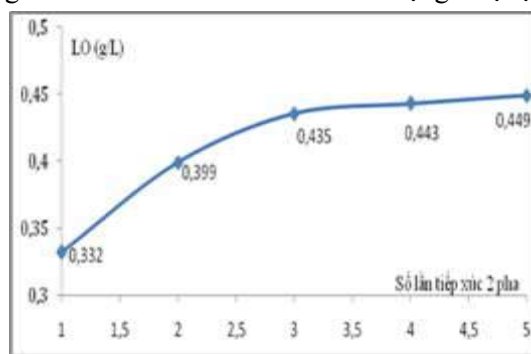
### 3.4.3. Nghiên cứu dung lượng chiết Zr(IV) của CTAB $10^{-4}$ M/n-hexan

Dung lượng chiết (LO) của CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan sau n lần chiết được tính theo công thức:

$$LO = 91,224 \cdot \sum C_o \quad (\text{g/L})$$

trong đó:  $\sum C_o$  (mol/L) là tổng nồng độ Zr(IV) được chiết vào pha hữu cơ sau n lần tiếp xúc 2 pha; 91,224 là khối lượng mol nguyên tử của Zr (g/mol). Kết quả xác định LO được chỉ ra ở hình 3.

Hình 3 cho thấy dung lượng chiết Zr(IV) của CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan tăng nhanh sau 3 lần tiếp xúc pha, ở các lần tiếp xúc pha tiếp theo dung lượng chiết thay đổi không nhiều. Sau 5 lần tiếp xúc với Zr(IV)  $5 \cdot 10^{-3}$  M, dung lượng chiết của CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan đạt giá trị cực đại là  $LO = 0,4491$  g/L.



**Hình 3.** Sự phụ thuộc dung lượng chiết Zr(IV) của CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan vào số lần tiếp xúc pha

### 3.4.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ pha hữu cơ/pha nước

**Bảng 3.** Ảnh hưởng của tỉ lệ  $V_o/V_a$  đến hiệu suất chiết Zr(IV) bằng CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan (Hệ chiết: Zr  $5 \cdot 10^{-3}$  M;  $H_2SO_4$  0,35M)

| $V_o/V_a$ | 1/10   | 3/10   | 5/10   | 7/10   | 10/10         | 13/10  | 15/10  | 20/10  |
|-----------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|
| A         | 0,0506 | 0,0578 | 0,0551 | 0,0529 | <b>0,0505</b> | 0,0531 | 0,0546 | 0,0573 |
| %E        | 68,25  | 69,24  | 70,73  | 71,94  | <b>73,26</b>  | 71,83  | 71,00  | 69,51  |

Kết quả ở bảng 3 cho thấy: hiệu suất chiết Zr(IV) tăng khi tăng tỉ lệ  $V_o/V_a$  từ 1/10 đến 10/10. Tuy nhiên ở tỉ lệ cao hơn hiệu suất chiết Zr(IV) giảm. Tỉ lệ  $V_o/V_a$  là 10/10 hiệu suất chiết Zr(IV) đạt giá trị cao nhất là 73,26 %. Như vậy, nhóm tác giả chọn  $V_o/V_a = 1/1$  là điều kiện tối ưu để chiết Zr(IV) bằng CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan.

### 3.4.5. Nghiên cứu chiết nhiều bậc

**Bảng 4.** Nghiên cứu chiết nhiều bậc Zr(IV) trong môi trường  $H_2SO_4$  0,35 M bằng CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan (Hệ chiết: Zr  $5 \cdot 10^{-3}$  M), với  $\%E_{(LT)_n} = 100 \times p(1 + q + q^2 + \dots + q^{n-1})$

| Lần chiết             | 1                    | 2                    | 3                    | 4                    | 5                    |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| A                     | 0,0505               | 0,0279               | 0,0151               | 0,0092               | 0,0091               |
| [Zr] <sup>0</sup> (M) | 0,005                | $1,34 \cdot 10^{-3}$ | $7,64 \cdot 10^{-4}$ | $3,61 \cdot 10^{-4}$ | $1,98 \cdot 10^{-4}$ |
| [Zr] <sub>a</sub> (M) | $1,34 \cdot 10^{-3}$ | $7,64 \cdot 10^{-4}$ | $3,61 \cdot 10^{-4}$ | $1,98 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-6}$    |
| [Zr] <sub>o</sub> (M) | $3,66 \cdot 10^{-3}$ | $5,76 \cdot 10^{-4}$ | $4,03 \cdot 10^{-4}$ | $1,63 \cdot 10^{-4}$ | $1,95 \cdot 10^{-4}$ |
| $\sum \%E_{(TN)}$     | 73,26                | 84,73                | 92,79                | 96,04                | 96,21                |
| $\%E_{(LT)}$          | 73,26                | 92,85                | 98,08                | 99,49                | 99,86                |

Kết quả thực nghiệm cho thấy, chiết được gần hết Zr(IV) vào pha hữu cơ qua 5 lần chiết với tổng hiệu suất chiết thu được là 96,21 %. Hiệu suất chiết Zr(IV)  $5 \cdot 10^{-3}$  M qua 5 bậc chiết lý thuyết thu được khoảng 99,86 %. Kết quả cho thấy có sự phù hợp tương quan giữa thực nghiệm, lý thuyết và giản đồ Mc Cable-Thiele. Như vậy để đạt được hiệu suất chiết Zr(IV) cao và đảm bảo tính khoa học thì số lần chiết từ 4-5 bậc được áp dụng khi nghiên cứu chiết Zr(IV).

3.4.6. Ảnh hưởng của muối  $Na_2SO_4$

**Bảng 5.** Ảnh hưởng của muối  $Na_2SO_4$  đến hiệu suất chiết Zr(IV) (Hệ chiết: Zr  $5 \cdot 10^{-2}$  M;  $H_2SO_4$  0,35 M; CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan)

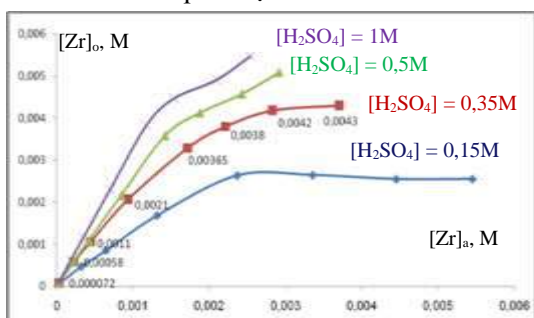
| $[Na_2SO_4], M$ | 0      | 0,01   | 0,05   | 0,1    | 0,25          | 0,5    | 0,75   |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|
| A               | 0,0505 | 0,0496 | 0,0476 | 0,0464 | <b>0,0451</b> | 0,0484 | 0,0495 |
| %E              | 73,26  | 73,76  | 74,86  | 75,52  | <b>76,24</b>  | 74,42  | 73,81  |

Kết quả ở bảng 5 cho thấy: tại giá trị  $[Na_2SO_4] = 0,25$  M muối này có ảnh hưởng tốt nhất đến hiệu suất chiết Zr(IV).

*Giải thích:* Khi thêm các muối điện ly, chúng phân ly ra ion  $SO_4^{2-}$ . Khi nồng độ của  $SO_4^{2-}$  tăng thì sẽ tăng cường sự tạo phức của  $ZrO^{2+}$  tạo  $[ZrOSO_4.CTAB]$ . Phức trung hòa được tạo thành càng mạnh thì nó sẽ bị chiết lên pha hữu cơ với hiệu suất cao. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ muối, nhóm tác giả cho rằng có sự tham gia của một nhóm  $SO_4^{2-}$  vào phức  $[ZrOSO_4.CTAB]$  tạo phức chất không trung hòa dẫn đến làm giảm hiệu suất chiết Zr(IV) vào pha hữu cơ.

3.5. Đường đẳng nhiệt chiết Zr(IV) tại các nồng độ  $H_2SO_4$  khác nhau và tính số bậc chiết Zr(IV) lý thuyết

Hệ chiết Zr(IV) bằng CTAB từ môi trường axit được đánh giá là hệ chiết phức tạp với nhiều phản ứng cản trở quá trình chiết [3], [4]. Do đó nhóm tác giả tiến hành xây dựng các đường đẳng nhiệt chiết Zr(IV) tại các nồng độ  $H_2SO_4$  khác nhau. Kết quả được chỉ ra ở hình 4.

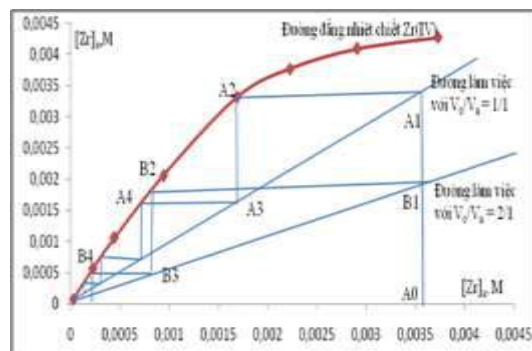


**Hình 4.** Các đường đẳng nhiệt chiết Zr(IV) ( $10^{-4} \div 8 \cdot 10^{-3}$  M) trong  $H_2SO_4$  (0,05 ÷ 1,0 M)

Dựa trên cơ sở các đường đẳng nhiệt chiết Zr(IV) trong các môi trường  $H_2SO_4$  khác

nhau, để duy trì được hàm lượng Zr(IV) trong pha hữu cơ cần xây dựng quy trình với điều kiện nồng độ Zr(IV) ban đầu từ  $10^{-4} \div 8 \cdot 10^{-3}$  M và nồng độ axit  $H_2SO_4$  trong dung dịch ban đầu khoảng 0,05 ÷ 1 M.

Trên cơ sở đó nhóm tác giả tiếp tục tiến hành xây dựng và tính số bậc chiết Zr(IV) lý thuyết theo giản đồ Mc Cable-Thiele. Kết quả được chỉ ra ở hình 5.



**Hình 5.** Giản đồ Mc Cable-Thiele khi chiết Zr(IV) trong  $H_2SO_4$  0,35 M bằng CTAB  $10^{-4}$  M trong n-hexan

Trên giản đồ Mc Cable-Thiele gồm có đường đẳng nhiệt chiết Zr(IV) trong môi trường  $H_2SO_4$  0,35 M và đường “làm việc” với  $V_o/V_a = 1/1$  và  $V_o/V_a = 2/1$ . Số bậc chiết lý thuyết sẽ được tính bằng số đường kẻ ngang song song với trục hoành.

Từ hình 5 cho thấy quá trình chiết toàn bộ Zr(IV) từ dung dịch Zr(IV)  $5 \cdot 10^{-3}$  M trong axit  $H_2SO_4$  0,35 M ban đầu theo lý thuyết có thể nhận được sau khoảng 4 bậc chiết ( $n = 4$ ) với tỷ lệ  $V_o/V_a = 1/1$  và sau khoảng 2 bậc chiết ( $n = 2$ ) với tỷ lệ  $V_o/V_a = 2/1$ .

4. Kết luận

1. Đã khảo sát phổ hấp thụ phân tử của XO và ZrXO trong môi trường  $H_2SO_4$  0,35 M và xác định được bước sóng hấp thụ tối ưu của ZrXO là 535 nm.

2. Đã chỉ ra các điều kiện tối ưu xác định độ hấp thụ quang của ZrXO, gồm:

- Môi trường  $H_2SO_4$  là 0,35M.

- Tỷ lệ thể tích Zr(IV)  $5.10^{-3}$  M và thuốc thử XO  $5.10^{-3}$  M là 5,0/5,2.

3. Đã xây dựng đường chuẩn xác định Zr(IV) trong môi trường  $H_2SO_4$  0,35 M tại bước sóng 535 nm với  $R \approx 1$ .

4. Đã khảo sát các điều kiện tối ưu khi chiết Zr(IV)  $5.10^{-3}$  M trong môi trường  $H_2SO_4$  bằng CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan, bao gồm:

- Thời gian tiếp xúc và cân bằng tách pha là 20 phút.

- Môi trường axit  $H_2SO_4$  là 0,35 M.

- Dung lượng chiết Zr(IV)  $5.10^{-3}$  M của CTAB  $10^{-4}$  M/n-hexan qua 5 lần tiếp xúc pha là  $LO = 0,4491$  g/L với  $V_o/V_a = 1/1$ .

- Tỷ lệ  $V_o/V_a$  là 1/1.

- Sau 5 bậc chiết, độ thu hồi của Zr(IV) đạt 96,21 % với  $V_o/V_a = 1/1$ .

- Khi có  $[Na_2SO_4] = 0,25$  M, đã có ảnh hưởng tốt nhất đến hiệu suất chiết Zr(IV).

5. Đã xây dựng các đường đẳng nhiệt chiết Zr(IV) ( $0,05 \div 1$  M) tại các nồng độ  $H_2SO_4$  ( $10^{-4} \div 8.10^{-3}$  M). Trên cơ sở đó tính được số bậc chiết lý thuyết khi chiết Zr(IV)  $5.10^{-3}$  M từ môi trường  $H_2SO_4$  0,35 M theo gián đồ Mc Cable-Thiele: với  $V_o/V_a = 1/1$  là  $n = 4$  và  $V_o/V_a = 2/1$  là  $n = 2$ .

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. T. H. Tran, UV-Vis absorption spectroscopy analysis, *Publishing house, Hanoi National University*, 2001.
- [2]. M. N. Chu, L. T. H. Nguyen, X. T. Mai, V. T. Doan, L. G. Bach, D. C. Nguyen, D. C. Nguyen, "Nano  $ZrO_2$  Synthesis by Extraction of Zr(IV) from  $ZrO(NO_3)_2$  by PC88A, and Determination of Extraction Impurities by ICP-MS," *Metals*, vol. 8 (851), pp. 1-15, 2018.
- [3]. N. Hoang, Study on technological process of obtaining pure nuclear zircon dioxide from zircon silicate Vietnam by liquid-liquid extraction method with TBP solvent, *Final report of ministerial-level science and technology topic, Vietnam Atomic Energy Institute*, 2012.
- [4]. M. N. Chu, T. H. L. Nguyen, D. S. Nguyen and X. T. Mai, "Investigation of direct determination of many impurities in high-purity  $ZrCl_4$  material and after separation of the matrix Zr using solvent extraction using 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono 2-ethyl hexyl ester (PC88A) by ICP-MS," *Int. J. Adv. Res.*, vol. 5, pp. 1401-1409, 2017.
- [5]. M. N. Chu, "Determination of some many Impurities in High-purity  $ZrO_2$  by ICP-MS after Separation of the Zr Matrix by solvent extraction with TBP/toluene/ $HNO_3$  and purity  $ZrO_2$  Nanostructure Product," *J. Chem.*, vol. 56, pp. 21-28, 2018.
- [6]. M. N. Chu, T. H. L. Nguyen and X. T. Mai "Determination of impurities in high-purity  $ZrCl_4$  material by ICP-MS after separation of the matrix using D2EHPA and  $ZrO_2$  nanostructure product," *J. Appl. Chem.*, vol. 7, pp. 587-598, 2018.
- [7]. A. S. El Shafie, A. M. Daher, I. S. Ahmed, M. E. Sheta, and M. M. Moustafa, "Extraction and separation of nano-sized zirconia from nitrate medium using Cyanex 921," *Int. J. Adv. Res.*, vol. 2, pp. 2956-2970, 2014.
- [8]. M. N. Chu, Q. B. Nguyen, "Determination of rare earth impurities in high-purity  $ZrOCl_2$  by ICP-MS after separation of the matrix Zr by solvent extraction with D2EHPA / toluene /  $HNO_3$ " *J. Chem.*, vol. 55, No. 3e(1,2), pp. 278-283, 2017.
- [9]. M. N. Chu, X. T. Mai, "Extraction, separation and purification of nano-sized zirconia from nitrate medium using D2EHPA", *J. Chem.*, vol. 57, No. 4e(1,2), pp.335-339, 2019.