

Extraction of Lanthanum (III) Ion from Aqueous Solutions using Formazan Reagent by Liquid-liquid Method

Dr. Mohamed Ghafer*
Dr. Maher Dais**
Ali Mohamed Mohamed***

(Received 23 / 7 / 2023. Accepted 13 / 9 /2023)

□ ABSTRACT □

The current study included a liquid-liquid extraction of the trivalent lanthanum ion by means of the reagent ((3,1-diphenyl-5-(p-nitrophenyl)formazane)), and the effect of various factors was studied on the percentage of extraction and the extraction coefficient, including the pH of the medium. , Mixing the two phases, the concentration of the studied ion, and also the effect of the presence of some competitive positive ions, and the effect of the extraction process in batches, in addition to studying the effect of the ratio of the organic phase to the aqueous phase.

The results of this research showed that the best equilibrium time was at 90 minutes, and the best PH degree was at PH = 5. As for the extraction process in batches, the results showed that it was not very effective, so it was better to extract in one batch to save effort and time.

The value of the distribution coefficient and the transition ratio increased with the increase in the concentration of the lanthanum ion in the aqueous phase, and this behavior was expected due to the continuous interaction between the ions and the formazan. As for the effect of the presence of some positive ions competing for the lanthanum ion, the greatest effect was the triple chromium ion (Cr^{3+}).

In general, and through the results of the research, it is noted that the formazan reagent can be used effectively in the process of extracting ternary lanthanum from aqueous solutions, and later used in extracting it from real samples such as solutions resulting from phosphates and phosphogypsum

Keywords: lanthanum, Formazan, Extraction liquid-liquid

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* Associate Professor - Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - Tishreen University, Lattakia.- Syria

** Ph.D. - General Commission for Scientific Agricultural Research - Lattakia - Syria

*** PhD Student - Environmental Chemistry Department - Higher Institute for Environmental Research - Tishreen University, Lattakia.- Syria ali.mohamed@Tishreen.edu.s

استخلاص أيون اللانثانيوم (III) من المحاليل المائية باستخدام كاشف الفورمازان بطريقة سائل-سائل

د. محمد غفر*
د. ماهر دعيس**
علي محمد محمد***

(تاريخ الإيداع 2023 / 7 / 23. قُبِلَ للنشر في 2023 / 9 / 13)

□ ملخص □

تتضمن الدراسة الحالية عملية استخلاص سائل-سائل لأيون اللانثانيوم الثلاثي التكافؤ باستخدام الكاشف ((3.1- ثنائي فنيل-5-p-نتروفينيل) الفورمازان))، وتم دراسة تأثير العوامل المختلفة على النسبة المئوية للاستخلاص ومعامل الاستخلاص، ومن هذه العوامل درجة pH الوسط، زمن خلط الطورين، تركيز الأيون المدروس، وأيضا تم دراسة تأثير وجود بعض الأيونات الموجبة المنافسة، وتأثير عملية الاستخلاص على دفعات، بالإضافة لدراسة تأثير نسبة الطور العضوي إلى الطور المائي. أظهرت نتائج هذا البحث بأن الزمن التوازني الأفضل كان عند 90 دقيقة، وأفضل درجة pH كانت عند الدرجة pH=5، أما بالنسبة لعملية الاستخلاص على دفعات أظهرت النتائج أنها غير مؤثرة بنسبة كبيرة، فكان الأفضل الاستخلاص على دفعة واحدة توفيراً للجهد والوقت. كما أن قيمة معامل التوزع ونسبة الانتقال تزداد مع زيادة تركيز أيون اللانثانيوم في الطور المائي وأن هذا السلوك كان متوقع نتيجة التفاعل المستمر بين الأيونات و الفورمازان، أما بالنسبة لتأثير وجود بعض الأيونات الموجبة المنافسة لأيون اللانثانيوم فكان التأثير الأكبر لأيون الكروم الثلاثي (Cr^{3+}) . بصورة عامة، ومن خلال نتائج البحث، يلحظ أن كاشف الفورمازان يمكن استخدامه بفعالية في عملية استخلاص اللانثانيوم الثلاثي من المحاليل المائية، واستخدامه لاحقا في استخلاصه من عينات حقيقية مثل المحاليل الناتجة عن الفوسفات والفسفوجبسوم.

الكلمات المفتاحية: اللانثانيوم، الفورمازان، استخلاص سائل-سائل.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين، اللاذقية- سورية.

** دكتور - الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية- اللاذقية- سورية.

*** طالب دكتوراه- قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة- جامعة تشرين، اللاذقية- سورية. .

ali.mohamed@Tishreen.edu.s

مقدمة:

تعود البداية في اكتشاف عناصر اللانثيدات (العناصر الأرضية النادرة) إلى الربع الأخير من القرن الثامن عشر الميلادي، ومع أن نسبة اللانثيدات ليست بقليلة، إذ تشكل نسبتها حوالي 0.05% في أغلب خاماتها من القشرة الأرضية (الفوسفات، الأباتيت، المونازيت)، إلا أنها لم تتل القدر الكافي من الدراسة والبحث إلا في النصف الثاني من القرن العشرين تقريباً [1]، وتعرف العناصر الأرضية النادرة (REEs) أنها سلسلة من العناصر متشابهة الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تشمل 15 عنصراً من اللانثانيدات بالإضافة لكل من السكندنيوم و الإيتريوم [2].

ساهم التقدم الصناعي والتكنولوجي في إعطاء أهمية كبيرة للعناصر الأرضية النادرة خاصة في الصناعات النانوية والتقنية المتقدمة [3]، ومن بين هذه العناصر عنصر اللانثانوم الذي اكتشف من قبل الكيميائي السويدي كارل كوستاف عام 1839 م، ويعد أكثر هذه العناصر وفرة بعد السيريوم، ونتيجة لذلك نال اهتماماً كبيراً إذ تم استخدامه في العديد من الصناعات التكنولوجية المتقدمة كصناعة البطاريات في السيارات الهجينة [4]، وعدسات الكاميرات في الهواتف المحمولة [5]، والتلسكوبات الفضائية [6]، لهذا فإن دراسة هذه العناصر، واستكشافها، واستخلاصها، ودراسة خصائصها الكيميائية من المواضيع ذات الأهمية على المستوى الأكاديمي والتطبيقي، كما لها أهمية كبيرة على الصعيد المحلي نظراً لوجود العناصر الأرضية النادرة بتركيز جيدة في الفوسفات السورية، وكذلك في المخلفات الناتجة عنها في الفوسفوجبسوم السوري، ويعد استخلاص هذه العناصر باستخدام طريقة استخلاص سائل-سائل (LLE)، بالاعتماد على المحلات العضوية المختلفة، من المواضيع التي تحظى باهتمام واسع في الوقت الحالي، وعلى سبيل المثال تم استخدام 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (HEHEHP) و Di-(D2EHPA) Tri-(2-Ethyl Hexyl) phosphoric acid [7] في استخلاص وفصل كل من اللانثانوم والسيريوم، كما استخدم (TBP) n-butylphosphate في استخلاص العناصر الأرضية النادرة، ومع ذلك، أثار استخدام هذه المستخلصات التقليدية المخاوف حول الآثار البيئية الناتجة عن المركبات العضوية السامة، والصعوبة في إدارة النفايات الناتجة- [8]

[9]، إضافة إلى ماسبق تم استخدام الأصبغة مثل أصبغة الأزو التي تشكل (70-60%) من جميع أنواع الأصباغ [10]، وتمتاز مركبات الأزو بأنها كواشف طيفية لما تمتاز به من ثباتية عالية وسرعة في التفاعل مع الأيونات المعدنية إضافة إلى حساسيتها وانتقائيتها العاليتين [11]، ، ويعد صباغ الفورمازان من مركبات الأزو ، وهو عبارة عن مسحوق وردي محمر غير منحل بالماء وإنما ينحل بالمحلات العضوية [12]، ويعتمد تحضير صباغ الفورمازان على تفاعلات الأزواج بين أملاح الديازونيوم ومركبات الهيدرازين، ويحضر وفق طرائق عدة باستخدام مركب البنزالدهيد فنيل هيدرازين مع كلورفنيل الديازونيوم أو متبادلاته على الحلقة العطرية [13].

أهمية البحث وأهدافه:

ضمن إطار استرداد الأتربة النادرة (اللانثانيدات) من الفوسفوجبسوم، كنفية ناتجة من تصنيع حمض الفوسفور التجاري السوري بالطريقة الرطبة، فإن هدف هذا الجزء من البحث يتجسد في دراسة الشروط المثلى لعملية استخلاص بطريقة سائل-سائل لأيون اللانثانوم باستخدام صباغ الفورمازان.

طرائق البحث ومواده:

مواد البحث:

استخدم في هذا البحث الأجهزة والمواد الأتية:

ميزان حساس UniBioc-SHIMADZO مجال حساسيته (220-0.0001)gr

جهاز قياس الحموضة (Lutron(Model:PH-208)

جهاز ميلي فولط رقمي من نوع HYTAIS

مسرى عجينة الكربون الانتقائي لتحديد تركيز أيون اللانثانيوم

مسرى (TYPE: REF36 ،Part No: E21M003 ،Ag\AgCl)

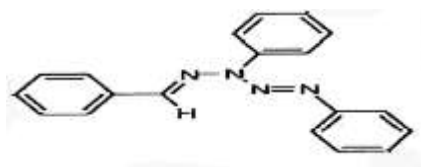
محلول عياري من اللانثانيوم حضر باستخدام نترات اللانثانيوم المائية شركة MERK بوسط حمضي من حمض الآزوت لمنع عملية التميؤ.

محاليل عيارية لعدد من الكاتيونات المختلفة لدراسة تأثيرها على عملية الاستخلاص.

طرائق البحث:

تحضير المرتبطة العضوية (ثلاثي فينيل فورمازان):

يعتمد تحضير ثلاثي فينيل فورمازان على تفاعلات الازدواج بين أملاح الديازونيوم ومركبات الهيدرازين، إذ يضاف محلول ملح الديازونيوم على دفعات (2.12g) من إلى محلول البنزالدهيد فينيل هيدرازين المذاب في البريدن، ويستمر تفاعل الازدواج لمدة 4 ساعات، ثم يفصل الراسب الناتج و يغسل بالماء المقطر وبعد ذلك بالإيتانول على التوالي معطيا صباغ الفورمازان[14].



بنية صباغ الفورمازان

تم تحضير محلول من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.1M).

تم تحضير محلول من حمض كلور الماء بتركيز (0.5M).

طريقة العمل:

تم الاعتماد على معادلة معامل التوزع والنسبة المئوية للانتقال في تحديد الشروط المثلى كما في العلاقات التالية:

$$kd = \frac{ci - cf}{cf} \cdot \frac{v}{L} \quad 1$$

وتم تعيين نسبة الانتقال من العلاقة (2):

$$q\% = \frac{ci - cf}{ci} \cdot 100 \quad 2$$

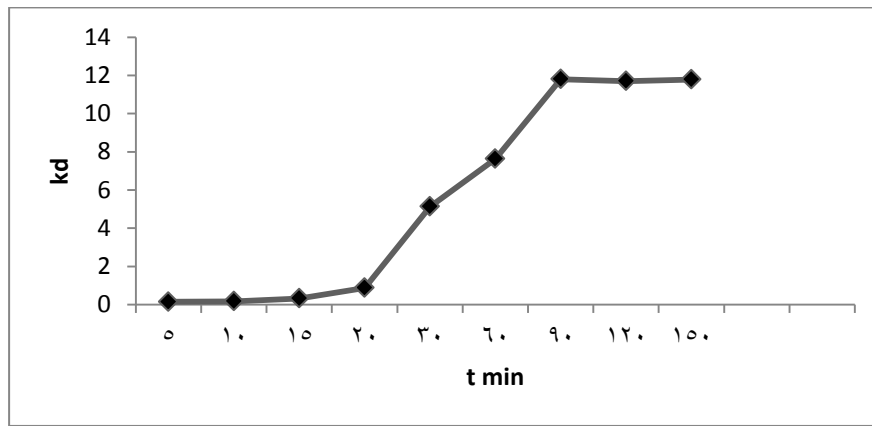
حيث تمثل كل من C_i و C_f : التركيز البدائي والنهائي لأيون اللانثانيوم على التوالي.
وتمثل الرموز V و L : حجم الطور المائي وحجم الطور العضوي على التوالي.
طريقة قياس أيون اللانثانيوم:

تم الاعتماد على مسرى عجينة الكربون المعدل (Carbon paste Electrode of (CPE)_{lanthanum}) (lanthanum) كمسرى عامل، ومسرى فضة-كلوريد الفضة كمسرى مقارن [15] وذلك حسب المعادلة التالية:

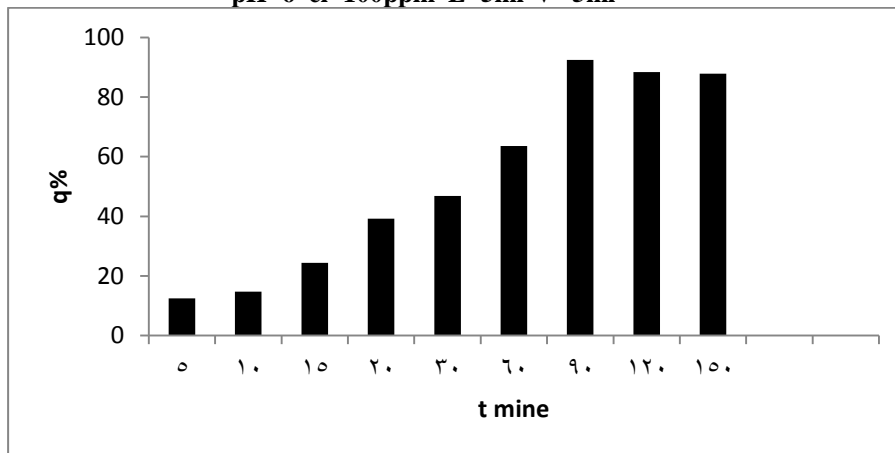
$$E = 216.54 + 19.5 (-\log[La^{3+}])$$

النتائج والمناقشة:

1- دراسة تغيرات معامل توزع أيونات اللانثانيوم بتابعة زمن خلط الطورين:
يمثل الشكلان (1.1,1.2) دراسة تغيرات معامل التوزع والنسبة المئوية لانتقال أيون اللانثانيوم بتابعة زمن خلط الطورين المائي-العضوي لتحديد الزمن اللازم للوصول الى حالة التوازن من انتقال العنصر من الوسط المائي إلى الوسط العضوي المحتوي على المرتبطة العضوية إذ يعبر هذا الزمن عن وصول حالة انتقال العنصر إلى التوازن.



الشكل (1.1) تغيرات معامل توزع أيونات اللانثانيوم بتابعة زمن خلط الطورين
pH=6 ci=100ppm L=5ml v= 5ml

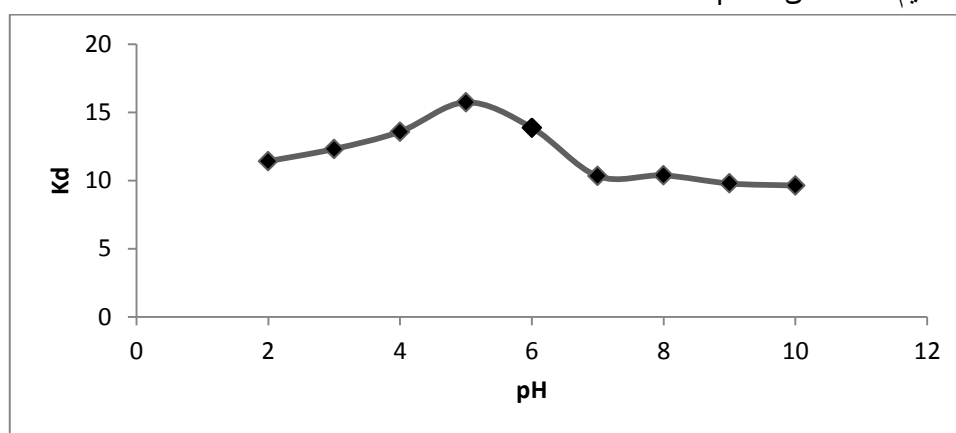


الشكل (1.2) تغيرات نسبة انتقال أيونات اللانثانيوم بتابعة زمن خلط الطورين
pH=6 ci=100ppm L=5ml v= 5ml

يلاحظ من الأشكال (1.1) و (2.1) أنه يمكن الوصول إلى زمن التوازن الموافق لأكبر قيمة لمعامل التوزع لأيونات اللانثانيوم بعد خلط الأطوار لمدة 90 دقيقة، إذ تزداد قيمة معامل التوزع بزيادة زمن الخلط والتماس بين الطورين مما يزيد من فرصة ارتباط أيونات اللانثانيوم بمواقع الارتباط الموجودة على المرتبطة العضوية (الفورمازان)، وبلغت القيمة العظمى للانتقال عند 90 دقيقة إذ بلغت نسبة الانتقال 90.2%، وعند الاستمرار بالخلط لوقت أكبر من الوقت الأمثل للتوازن يمكن أن يتفكك المعقد وبالتالي يقلل من نسبة الانتقال وهذا يتفق مع دراسات سابقة [16.17].

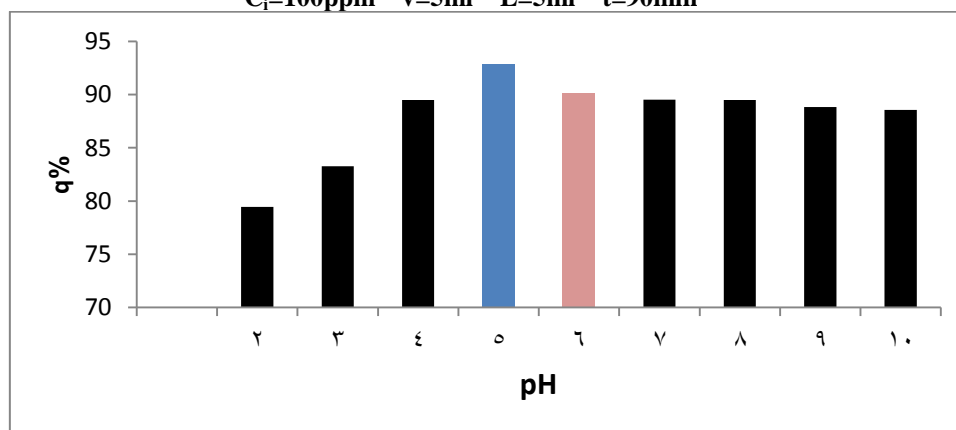
2- دراسة تغيرات معامل توزع أيونات اللانثانيوم بتابعة درجة الحموضة pH:

توضح الأشكال (1.2) و (2.2) تغيرات معامل التوزع والنسبة المئوية للانتقال لأيون اللانثانيوم بتابعة الـ pH عند زمن خلط 90 دقيقة وحجم 5ml لكل من الطور المائي والطور العضوي، وذلك عند تركيز ثابت لأيونات اللانثانيوم قدره 100 ppm عند قيم مختلفة من الـ pH.



الشكل (1.2) تغيرات معامل توزع أيونات اللانثانيوم بتابعة الـ pH

$C_i=100\text{ppm}$ $v=5\text{ml}$ $L=5\text{ml}$ $t=90\text{min}$

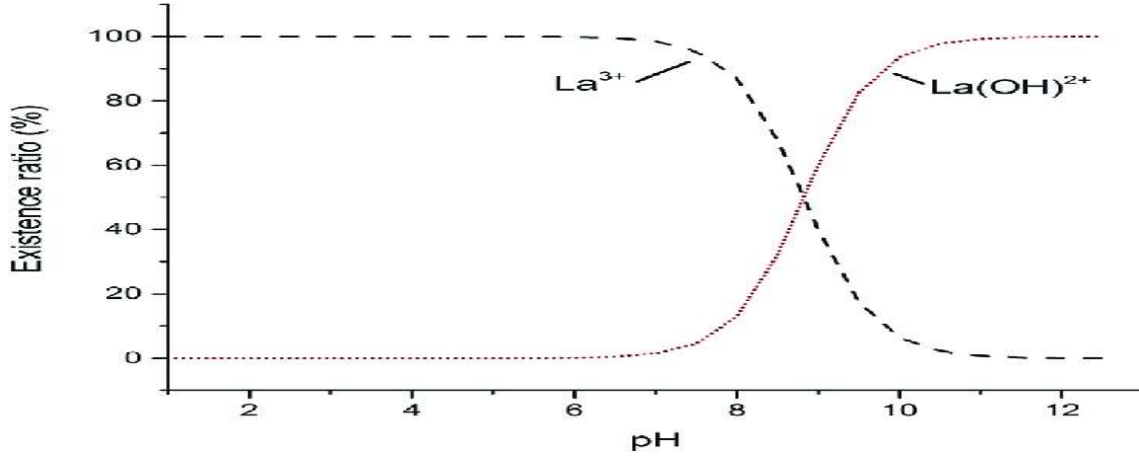


الشكل (2.2) تغيرات نسبة انتقال أيونات اللانثانيوم بتابعة الـ pH

$C_i=100\text{ppm}$ $v=5\text{ml}$ $L=5\text{ml}$ $t=90\text{min}$

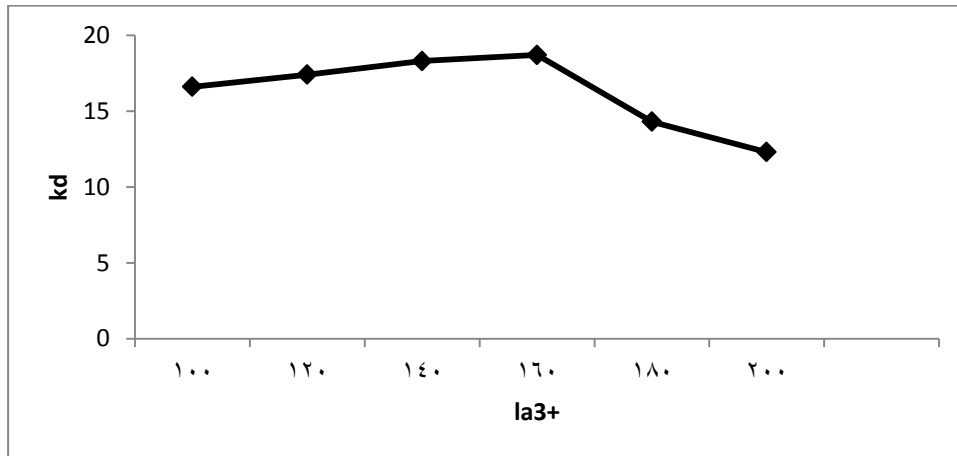
يلاحظ من الأشكال (1-2) و (2-2) تزداد قيم معامل التوزع والنسبة المئوية للانتقال مع زيادة الرقم الهيدروجيني إلى 5 وبعدها تتناقص، وبالتالي يمكن أن يكون ذلك بسبب طبيعة خواص الكاشف العضوي المستخدم في عملية الاستخلاص بالمذيبات وتأثير قيم الرقم الهيدروجيني عليها وهذه النتائج تتفق مع الدراسات السابقة [18]، إضافة لذلك

فإن La^{3+} يتواجد بنسبة عالية في الوسط الحمضي كما هو مبين من المخطط الموضح في الشكل (3-2) أدناه الذي يبين نسبة توزع أشكال تكافؤ أيون اللانثانيوم تبعاً لطبيعة الوسط [19]:

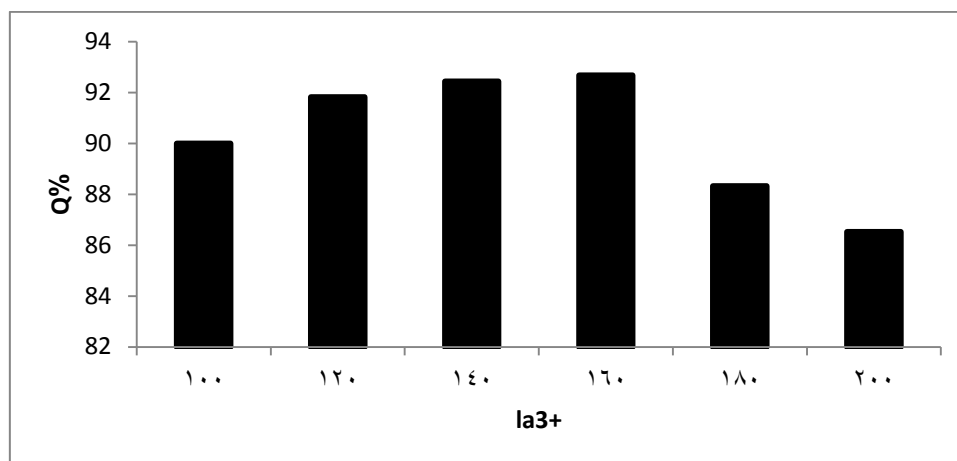


الشكل (3-2) نسبة توزع أشكال تكافؤ أيون اللانثانيوم تبعاً لطبيعة الوسط

3- دراسة تغيرات معامل توزع أيونات اللانثانيوم بتابعة تركيز أيونات اللانثانيوم:
توضح الأشكال (1-3) و (2-3) تغيرات معامل التوزع والنسبة المئوية لانتقال أيون اللانثانيوم بتابعة تركيز العنصر المدروس نفسه عند تراكيز مختلفة من اللانثانيوم.



الشكل (1.3) تغيرات معامل توزع أيونات اللانثانيوم بتابعة تركيز La^{3+}
v=5ml L=5ml t=90min PH=5



الشكل (2.3) تغيرات نسبة انتقال أيونات اللانثانيوم بتابعية تركيز La^{3+}
 $v=5ml$ $L=5ml$ $t=90min$ $PH=5$

تم استخلاص أيون La^{3+} من محلول مائي يحتوي على تراكيز متزايدة من الأيون تتراوح من (100–200ppm) مع كاشف الفورمازان وضمن أفضل الظروف التي تم التوصل إليها من التجارب السابقة في هذه الدراسة. تم وصف نتائج هذه الدراسة، وتوضح الأشكال (1.3) و (2.3) أن قيمة معامل التوزيع ونسبة الانتقال تزداد مع زيادة تركيز أيون اللانثانيوم في الطور المائي عند استخلاصها بواسطة الفورمازان ، وتجدر الإشارة إلى أن هذا السلوك متوقع بسبب التفاعل المستمر بين الأيونات و الفورمازان ، وتعطي هذه الدراسة تصوراً موضوعياً عن عدد المواقع المتاحة بالفورمازان الموجود في الطور العضوي، وتتفق هذه النتائج مع ما سبق دراسته. [20]

4- دراسة تأثير وجود بعض الأيونات الموجبة في عملية الاستخلاص:

درس تأثير وجود بعض الأيونات الموجبة على عملية استخلاص أيون اللانثانيوم باستخدام الفورمازان، وذلك باختيار بعض الأيونات الموجبة الموجودة بتركيز ملموسة في كل من الفوسفات والفسفوجيبسوم مثل $(Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+})$ ، ذلك من خلال تحضير محاليل لها بتركيز 200ppm–500ppm، وكانت النتائج كما في الجدول (1):

الجدول (1) تأثير وجود بعض الأيونات الموجبة في عملية الاستخلاص

العنصر	200ppm		500ppm	
	Kd (La)	q%	Kd (La)	q%
Cd^{2+}	8.45	91.78	8.34	89.76
Cr^{3+}	4.15	79.64	2.45	67.58
Ca^{2+}	11.35	91.92	8.45	90.04

تظهر النتائج السابقة أن استخلاص أيونات اللانثانيوم بوجود عدد من الكاتيونات المنافسة يعطي نتائج متباينة، حيث أن وجود بعض الكاتيونات مثل الكاديوم والكالسيوم لم يكن له تأثير ملحوظ على عملية الاستخلاص، أما وجود الكروم الثلاثي سبب انخفاضاً واضحاً في قيم نسبة الانتقال، ويمكن أن يعزى السبب إلى قيمة نصف القطر الأيوني، بالإضافة لمنافسته اللانثانيوم على المواقع المتاحة للارتباط في الفورمازان لتكوين معقد معه [18].

5- دراسة تأثير تقنية الدفعات الصغيرة في عملية الاستخلاص:

أجريت عملية استخلاص أيون اللانثانيوم باستخدام تقنية الدفعات الصغيرة بدلاً من استخدام الدفعة الواحدة من الطور العضوي فقد تم الاستخلاص من ثلاث مراحل بعد تقسيم حجم الطور العضوي (5ml) إلى ثلاثة حجوم متساوية كل حجم (1.7ml) ، وبعدها تم احتساب نسبة الانتقال في المرحلة الأخيرة، وكانت النتائج كما هو مبين في الجدول (2):

الجدول(2) تأثير تقنية الدفعات الصغيرة في عملية الاستخلاص

طريقة الاستخلاص	Kd	q%
الدفعة الواحدة	12.53	93.65
دفعات متعددة	12.38	93.42

نلاحظ تقارب كبير بين نتائج الاستخلاص دفعة واحدة والاستخلاص على دفعات ، ويمكن أن يعود ذلك إلى أن تركيز الكاشف ثابت في الطريقتين، ومما سبق نجد أن الاستخلاص على دفعة واحدة أفضل من ناحية توفير الجهد والوقت، وهذا يتفق مع دراسات سابقة [21].

6- دراسة تغيرات معامل توزع أيونات اللانثانيوم بتابعة V/L:

تم حساب قيم معامل التوزع والنسبة المئوية للانتقال لأيون اللانثانيوم في أحجام مختلفة من الطور المائي تتراوح بين (5-25) باستخدام حجم ثابت من الطور العضوي (5)ml، وبتطبيق الشروط المثالية السابقة، فكانت النتائج كما هو مبين في الجدول التالي:

الجدول (3) دراسة تغيرات معامل توزع أيونات اللانثانيوم بتابعة V/L

حجم الطور المائي V ml	حجم الطور العضوي L ml	Kd	q%
5	5	12.43	92.90
10	5	9.87	87.78
15	5	4.56	56.42
20	5	1.67	25.76
25	5	1.36	24.78

تظهر نتائج الجدول (3) إمكانية استخلاص أيون اللانثانيوم الثلاثي من كميات كبيرة من الطور المائي باستخدام صباغ الفورمازان الموجود في الأسيتون، ولكن مع ازدياد كمية الطور المائي تتناقص نسبة الانتقال إلى حد كبير وتصبح غير مجدية، ويمكن أن يعود ذلك إلى امتلاء المواقع المتاحة للارتباط في الفورمازان مع زيادة حجم الطور المائي، وبالتالي زيادة تركيز أيونات اللانثانيوم المتنافسة للارتباط على تلك المواقع، وهذه النتائج تتوافق مع نتائج دراسات سابقة [22].

الاستنتاجات والتوصيات:

1. يتميز كاشف الفورمازان بكفاءة عالية على استخلاص أيون اللانثانيوم الثلاثي من المحاليل المائية.
2. يعد الوسط الحمضي هو الأكثر ملائمة لاستخلاص أيون اللانثانيوم الثلاثي باستخدام كاشف الفورمازان.
3. تزداد قيمة معامل التوزع (Kd) ونسبة الانتقال (E%) بزيادة تركيز أيون اللانثانيوم في الطور المائي مع كاشف الفورمازان.

4. تتخفف قيمة معامل التوزع (Kd) ونسبة الانتقال (E%) عند إجراء عملية الاستخلاص بوجود تراكيز معينة من بعض الكاتيونات الموجبة وخاصة بوجود أيون الكروم الثلاثي.
5. لم يلاحظ تأثير واضح على عملية استخلاص أيون اللانثانيوم بطريقة الدفعات الصغيرة، وكانت كفاءة الاستخلاص دفعة واحدة ذات كفاءة عالية.
6. تظهر نتائج البحث إمكانية استخلاص أيون اللانثانيوم بكميات كبيرة من الطور المائي باستخدام كاشف الفورمازان.

References:

1. Wu,R. Wagnall. Zhao,L,Zhang,L.Zhang,P,shall,H. Moudgil,B. et al.(2018). Recovery of rare earth from Phosphate rock by hydrometallurgical processes-Analytical review.*Chemical Engineering Journal*,335().774-800
2. I. Anastopoulos, A. Bhatnagar, E.C. Lima, Adsorption of rare earth metals: a review of recent literature, *J. Mol. Liq.* 221 (2016) 954–962.
3. AL-BURIAHI, M, S.TEKIN, H, OKAVAZ, E.TONGUC, B.RAMMAH, Y, New transparent rare earth glasses for Radiation protection application .*Applied Physics A materials science □□processing Germany* ,125:(866),2019,1-9.
4. Stewart, Terence P, Elizabeth J. Drake, Amy S. Dwyer, and Ping Gong. 2011. ‘Rare Earths, An Update: A Fresh Look at the Supplier(s), the Buyers, and the Trade Rules,’ Law Offices of Stewart and Stewart, Washington.
5. SW Zielhuis, JFW Nijsen, R de Roos, GC Krijger, PP van Rijk, WE Hennink and AD van het Schip. Production of GMP-grade radioactive holmium loaded poly(L-lactic acid) microspheres for clinical application. *International Journal of Pharmaceutics* 2006, 311(1-2): 69-74
6. GANGAL, M.R.; AKBAR, V.; GHORBANI, M.; NOROUZI, P.; AHMADI, A. Fluoride determination in some mouthwash preparations by a novel la (III) graphite coated membrane sensor based on amitraz.analytical chimica Acta IRAN, 531, 2005, 185-191.
7. F Zhang, W Wu, X Bian, and W Zeng.Synergistic extraction and separation of lanthanum (III) and cerium (III) using a mixture of 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexyl ester and di-2-ethylhexyl phosphoric acid in the presence of two complexing agents containing lactic acid and citric acid.*Hydrometallurgy*, 2014;149:238–243.
8. C. Liao, S Wu, F Cheng,S. Wang, Y Liu, B Zhang, C Yan. Clean separation technologies of rare earth resources in China. *Journal of Rare Earths*.2013;31(4): 331–336.
9. Y Liu, J Chen, and D Li. Application and perspective of ionic liquids on rare earths green separation. *Separation Science and Technology*.2012;47(2):223–232.
10. N.G.G.Tan , Ph. D.Thesis,Wagen in gen university(2001
11. N.A.Forki and S.B.Derkan,J.of Educ. University Saladin ,2, 233,(1990).
12. Nasser, H; Issa, Y; Khalel, M. Preparation and study of new ion selective electrode for determination of cadmium based 1.3-diphenyl-5-(P-nitro phenyl) Formazan as ionophore. *Tishreen University Journal for Research and scientific studies*.36 (5), (2014), 121-138.
13. Nasser, Hajar. Synthesis of a New PVC membrane selective electrode for the Determination of Lanthanum (III) Based on Paraldyhed phenyl hedrazon as an Electroactive Material .37(1), (2015), 33-48
14. Hasan,Ali. Nasser,Hajar, Preparation of a Selective Electrode for Determination of Lanthanum ion (III) using Carbon Paste Electrode. (44),(3), 2022.

15. Heidari, Z; Masrournia, M; Khoshnood.S,R, R, R .*Optimization of a cerium (IV) carbon paste electrode based on 2- hedoxy-1,4-naphthoquinon /MWCNTS by using experimental design*. Bulgarian Chemical communications, 49, (2017), pp109-11.
16. Salih M. I., Bari F.,and Saad B., " Solvent Extraction of Lanthanum(III) from Acidic Nitrateacetato Medium by Cyanex 272 in Toluene", Hydrometallurgy , 63 , P. (75-84) , 2002
17. Mahmood O.A. , M.Sc. Thesis " A study on Liquid – Liquid Extraction of Iron(III) and Iron(II)with suden black B" , Baghdad University , 2006 .
18. Hussain A.F., Ph.D. Thesis " Study About Liquid – Liquid Extraction of La ⁺³, Gd ⁺³, Sm ⁺³, Dy ⁺³, Eu ⁺³ " ,Baghdad University , 2002 .
19. Iftekhar, Sidra., Ramasamy, Deepika., Srivastava, Varsha., Asif , Muhammad., Mika, Sillanpaa. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review,p (413-430), 2018.
20. Ingle J.D. , stanyl R. and Crouch "spectro chemical analysis" prentice- Hall, Inc, P.(386-387).1988.
21. Sargar B.M. and Anuse M.A. "Liquid–Liquid Extraction Study of Tellurium(IV)with N-noctylanilinein Halide Medium and its Separation from Real samples" Talanta , 55 , P. (469–478) , 2001.
22. Hussein, Alaa., Abdul Ali, Mounir., Hatem, Ragd. Study of Liquid – Liquid Extraction of lanthanum(III)ion by derivative of amino acid N-Acetylcysteine. Journal of Kerbala University , Vol. 10 No.2 Scientific . 2012.

