

استخراج مقادیر کم لیتیم از شورابه‌های طبیعی و اندازه‌گیری آن به روش نورسنجی شعله‌ای

محمود پایه‌قدر*⁺، الهه دهقان چناری، مهدی تقدیری

گروه شیمی، دانشگاه پیام‌نور، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، ثابت تشکیل (K_f) کمپلکس‌های برخی از یون‌های فلزی با لیگاند باز شیف ۲،۲-پیریدین ۲،۶-دی‌ایل بیس (نیتریلو) (E) میتیلیدن) در حلال اتانول در دمای $25^\circ C$ به روش هدایت‌سنجی انجام و مشخص شد که این لیگاند با یون Li^+ کمپلکسی با K_f دلخواه تشکیل می‌دهد. در نتیجه از این لیگاند به عنوان اصلاح‌کننده دیسک C18 برای استخراج فاز جامد و اندازه‌گیری یون لیتیم در نمونه‌های آبی به روش نورسنجی شعله‌ای، استفاده شد. با توجه به این که اندازه‌گیری لیتیم در شورابه‌ها و تلخابه‌ها به علت مزاحمت یون‌های زمینه و گرانیوی بالای نمونه، به‌طور مستقیم با روش نورسنجی شعله‌ای مشکل است، نمونه‌ها به اندازه زیادی رقیق شدند، سپس مقدار لیتیم آن‌ها با استفاده از دیسک اصلاح شده با لیگاند استخراج و توسط نورسنج شعله‌ای اندازه‌گیری شد. شرایط بهینه استخراج، pH برابر ۸، مقدار لیگاند برای اصلاح دیسک ۴۰ میلی‌گرم، محلول شوینده ۵۰ میلی‌لیتر پرکلریک اسید ۰٫۳ مولار تعیین شد و حدتشخیص روش $0.74 \mu g/L$ به دست آمد. روش پیشنهادی به عنوان روشی دقیق و حساس برای اندازه‌گیری لیتیم در شورابه‌ها به طور موفقیت آمیزی استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: بازشیف؛ لیتیم؛ شورابه؛ استخراج فاز جامد؛ نورسنجی شعله‌ای.

KEYWORDS: Schiff base; Lithium; Brine; SPE; Flame photometry.

مقدمه

بازیابی می‌شود. در نتیجه، برای گسترش چنین استخراجی، اندازه‌گیری مقادیر کم لیتیم در حضور غلظت زیاد یون‌های دیگر اهمیت زیادی دارد. شورابه‌های دارای لیتیم به طور عمده شورابه‌های کلریدی هستند که از نظر غلظت لیتیم و سایر یون‌های فلزی بسیار متغیر هستند. جداسازی اقتصادی لیتیم از چنین منابعی نه تنها بستگی به میزان لیتیم موجود دارد، بلکه به غلظت یون‌های مزاحم مانند کلسیم و منیزیم نیز بستگی دارد. اگر مقدار منیزیم کم باشد، جداسازی توسط رسوب‌دهی با آهک امکان‌پذیر بوده و توجه اقتصادی دارد. امکان استفاده از تبخیر خورشیدی نیز از روش‌های مهم دیگر به‌شمار می‌رود.

لیتیم یکی از عناصر کمیاب در پوسته زمین است. در سال‌های اخیر، لیتیم فلزی و انواع ترکیب‌های آن کاربردهای بسیار مهمی، به ویژه در صنعت، انرژی و داروسازی پیدا کرده است. استخراج لیتیم از شورابه‌ها در برخی از کشورها به‌ویژه در آمریکای جنوبی انجام می‌شود. رشد تقاضای مصرف لیتیم، باعث توجه ویژه‌ای به اندازه‌گیری درست این عنصر در نمونه‌های طبیعی، شده است [۱]. شورابه‌های طبیعی مقادیر کمی یون لیتیم دارند، ولی با وجود این مقدار کم حدود ۶۰٪ ذخایر لیتیم در سراسر جهان را دریاچه‌های نمک تشکیل می‌دهد [۲]. بنابراین، لیتیم در فرایند تولید سایر نمک‌ها از شورابه‌های طبیعی به صورت فراورده‌ی فرعی

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: mpayehghadr@pnu.ac.ir

نیز به علت استفاده از مواد گران قیمت و امکان حذف مقداری از لیتیم همراه با یون‌های مزاحم ایده‌آل نیست. در این پژوهش، واکنش کمپلکس شدن کاتیون‌های Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Pb^{2+} ، Li^{+} و Ca^{2+} و Na^{+} با لیگاند ۲،۲- پیریدین ۲،۶- دی- ایل بیس (نیتریلو (E) میتیلیدن) در حلال اتانول در دمای $25^{\circ}C$ ، به روش هدایت‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت و معلوم شده که این لیگاند با یون لیتیم کمپلکسی با ثابت تشکیل مطلوب می‌دهد. در نتیجه، از این لیگاند برای اصلاح دیسک C۱۸ و استفاده از آن برای پیش‌تغلیظ مقدارهای کم یون لیتیم موجود در دو نمونه شورابه طبیعی و اندازه‌گیری با روش نورسنجی شعله‌ای انجام شده است. بازهای شیف با داشتن اتم‌های الکترون‌دهنده در ساختار خود توانایی بسیار خوبی در کمپلکس کردن یون‌های فلزی دارند. از سوی دیگر، طبیعت آلی‌دوستی این ترکیب‌ها موجب شده است تا از آن‌ها در مطالعه‌های استخراج مایع - مایع [۱۰-۱۱]، استخراج فاز جامد [۱۲]، استخراج نقطه ابری [۱۳-۱۴]، انتقال رقابتی کاتیون‌ها از درون غشای مایع [۱۵]، تهیه الکترودهای یون‌گزين [۱۶-۱۷] و حسگرهای الکتروشیمیایی، استفاده شود [۱۸]. پس از بررسی، مشخص شد که کاتیون لیتیم کمپلکس مناسبی با لیگاند استفاده شده تشکیل می‌دهد. از این‌رو، برای استخراج یون لیتیم در نمونه‌های آبی و شورابه‌های طبیعی به روش استخراج فاز جامد مورد استفاده قرار گرفته و روشی ساده برای استخراج لیتیم از شورابه‌ها به دست آمد.

روش تجربی

مواد شیمیایی و تجهیزات

مواد شیمیایی

حلال‌های متانول، دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO) و اتانول با درجه اسپکتروسکوپی، نمک‌های نیترات مس، نیکل و سرب، پرکلرات‌های کلسیم و لیتیم تهیه شده از شرکت مرک با درجه تجزیه‌ای، بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. لیگاند باز شیف ۲،۲- پیریدین ۲،۶- دی‌ایل بیس (نیتریلو (E) میتیلیدن) (شکل ۱)، از واکنش بین سالیسیل‌آلدئید و ۲و۶- دی‌آمینو پیریدین مطابق روش گزارش شده با خلوص ۹۹/۵٪ سنتز و مورد استفاده قرار گرفت [۱۸].

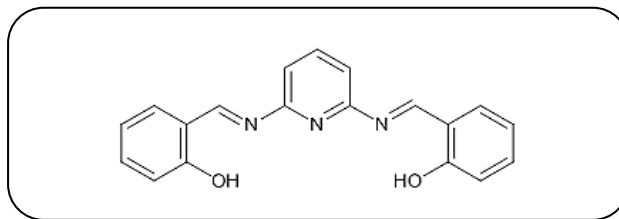
تجهیزات

در روش هدایت‌سنجی از هدایت‌سنج جنوی انگلستان مجهز

روش‌های معمول برای اندازه‌گیری مقدارهای کم لیتیم در محلول‌های آبی طیف‌سنجی شعله‌ای یا طیف‌سنجی جذب اتمی، برای نمونه‌هایی که باقیمانده خشک به دست آمده از آن‌ها از 7 g/L بیش‌تر نباشد استفاده می‌شود [۳]. در شورابه‌های طبیعی مقدار کل مواد جامد محلول (TDS) در گستره $250-350 \text{ g/L}$ است، در نتیجه، تعیین مقدارهای کم لیتیم در این نوع نمونه‌ها با روش‌های طیف‌سنجی نشر و جذب اتمی به علت وجود یون‌های مزاحم و گرانیوی بالای نمونه‌ها مشکل‌های زیادی دارد، در نتیجه مرحله آماده‌سازی نمونه مورد نیاز خواهد بود [۴، ۵]. نسبت مولی لیتیم به کل کاتیون‌های موجود در شورابه‌ها بسیار کم و در حدود $0/0001$ است، بنابراین توسعه روشی مناسب و سریع به منظور حذف این مزاحمت‌ها و استخراج لیتیم و سپس اندازه‌گیری آن ضروری به نظر می‌رسد.

مزاحمت کاتیون‌های نمک‌های موجود در آب اقیانوس‌ها برای اندازه‌گیری لیتیم به روش نورسنجی شعله‌ای مورد بررسی قرار گرفته و نتیجه‌ها نشان می‌دهد که تعیین مقدار لیتیم با درستی دلخواهی امکان‌پذیر نیست. اندازه‌گیری لیتیم در این نمونه‌ها به روش نورسنجی شعله‌ای با روش افزایش استاندارد نیز نشان داده است که مسائل موجود به‌طور جزئی حل می‌شود [۶]. برای جلوگیری از پدیده‌های یاد شده، از حلال آلی و تقطیر آن به منظور استخراج و حذف مزاحمت‌های نمک‌های دیگر و سپس اندازه‌گیری لیتیم استفاده شده است [۵]. این روش‌ها، به علت وقت‌گیر بودن و استفاده از حلال‌های سمی و خطرناک، چندان دلخواه نیستند. در برخی دیگر از روش‌ها، از رسوب دادن یون‌های مزاحم به کمک ترکیب‌های معدنی دیگر استفاده می‌شود [۷]. ولی، در این روش‌ها مقداری از لیتیم با مواد شیمیایی افزوده شده، تشکیل رسوب داده و در نتیجه، از نمونه حذف می‌شود.

برای اندازه‌گیری مقدار لیتیم در شورابه‌های به دست آمده از آب دریا و تلخابه‌های به دست آمده از فرایندهای صنایع تولید نمک، با روش طیف‌سنجی جذب اتمی، از الکترودیالیز با غشاهای تبادلگر یونی استفاده شده است. ولی مزاحمت ناشی از یون‌های گوناگون موجود در شورابه و تلخابه و اشکال‌های ناشی از گرانیوی بالای نمونه، برای تعیین مقدار لیتیم هنوز وجود دارد [۸]. به تازگی با استفاده از اترهای تاجی‌شکل و هتروپولی‌اسیدها، یون‌های سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم موجود در شورابه به صورت رسوب حذف شده، سپس لیتیم باقی‌مانده در نمونه با طیف‌سنجی نشر شعله‌ای اندازه‌گیری شده است [۹]. این روش‌ها



شکل ۱. ساختار لیگاند ۲،۲- پیریدین ۲،۶- دی‌ایل بیس(نیتریلو)(E) میتیلیدن).

دما توسط بازچرخانی با دقت $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ثابت نگه‌داشته شد. مقادیر هدایت ویژه که از طریق هدایت‌سنج به دست می‌آید به هدایت مولار ($\Lambda(\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol})$) تبدیل شده و نمودارهای هدایت مولار برحسب نسبت مولی لیگاند به فلز رسم شد. پس از رسم نمودارهای اکسل، از نرم‌افزار کینفیت [۱۹] برای محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس‌ها استفاده شد.

استخراج فاز جامد

نخست به منظور تمیز کردن سطح دیسک از آلودگی‌های احتمالی که در مراحل ساخت آن ممکن است وجود داشته باشد، دیسک با مقدار کمینه متانول شسته شد. به همین منظور پس از آماده‌سازی وسیله‌های استخراج با فاز جامد و قرار دادن دیسک در محل خود، نخست ۲۰ میلی‌لیتر متانول، روی دیسک ریخته شد و با خلأ بسیار آرام اجازه داده شد تا تمام متانول از دیسک عبور کند. پس از عبور متانول، ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر روی دیسک ریخته شد و اجازه داده شد تا تمام آب مقطر نیز در خلأ از دیسک عبور کند. سپس با عبور دادن هوا از دیسک برای چند دقیقه، سطح دیسک کمی خشک شد. در همه این مرحله‌ها دقت شد که سطح دیسک به‌طور کامل خشک نشود. در مرحله بعد و به منظور اصلاح دیسک، ۱ میلی‌لیتر دی‌متیل‌سولفوکساید به همراه ۱ میلی‌لیتر اتانول که دارای ۵ میلی‌گرم لیگاند بود روی دیسک ریخته شد و با اعمال خلأ از دیسک عبور داده شد. محلول زیر صافی که در یک لوله آزمایش جمع شد دوباره از دیسک عبور داده شد، این کار آن‌قدر تکرار شد تا محلول زیر صافی بی‌رنگ شود. پس از این مرحله، دیسک توسط لیگاند اصلاح و آماده آزمایش شد. در اینجا نیز نباید سطح دیسک و لیگاند نشانده شده به‌طور کامل خشک و شکننده شود، چون در این حالت راندمان استخراج کم خواهد بود. برای انجام استخراج، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی دارای 0.05 میلی‌گرم یون لیتیم بافری شده توسط بافر مورد نظر، از دیسک اصلاح شده عبور داده شد. پس از عبور کامل محلول، دیسک توسط ۵ میلی‌لیتر محلول اسید شسته شد. سپس هر دو محلول جمع‌آوری شده و توسط دستگاه نورسنج شعله‌ای میزان لیتیم موجود در آن‌ها اندازه‌گیری شد.

نتیجه‌ها و بحث

مطالعه‌های هدایت‌سنجی

از برازش داده‌های تجربی به دست آمده از تیتراسیون‌های

به سلول دوجداره شیشه‌ای متصل به سیرکولاتور جولابو (تنظیم دما $\pm 0.1^\circ\text{C}$) استفاده شد. در روش استخراج فاز جامد از دیسک‌های غشایی دارای اکتادسیل سیلیکای پیوند شده، با قطر ۴۷ میلی‌متر، ضخامت ۰/۵ میلی‌متر، اندازه ذره‌ها ۸ میکرومتر و اندازه حفره ۶ نانومتر از شرکت امپور، به عنوان بستر جامد و وسیله صافی استاندارد ۴۷ میلی‌متری متصل به خرطوم خلأ آبی از شرکت امپور به منظور انجام آزمایش استفاده شد و همچنین برای اندازه‌گیری نشر اتمی از دستگاه نورسنج شعله‌ای ساخت شرکت جنوی انگلستان مجهز به صافی لیتیم استفاده شد.

روش‌های کار

سنتر لیگاند ۲،۲- پیریدین ۲،۶- دی‌ایل بیس(نیتریلو)(E) میتیلیدن)

محلولی شامل ۲ میلی‌مول سالیسیل‌آلدئید و ۱ میلی‌مول ۲،۶-دی‌آمینو پیریدین در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول به مدت ۱/۵ ساعت بازگردانی شد. مخلوط واکنش در حمام آب و یخ خنک شد تا رسوب زردرنگ تشکیل شود. این رسوب جمع‌آوری با ۵ میلی‌لیتر آب مقطر شسته شد. سپس توسط اتانول نوبلورسازی و خلص شد.

هدایت‌سنجی

نخست دستگاه هدایت‌سنج درجه‌بندی و مقدار ثابت سلول 0.85 cm^{-1} تعیین شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول یون لیتیم به غلظت 5×10^{-5} مولار در خلال اتانول درون سلول دو جداره هدایت‌سنج ریخته و پس از تنظیم دما در 25°C هدایت آن اندازه‌گیری و ثبت شد. سپس توسط سرنگ هامیلتونی ۱۰ میکرولیتری از محلول لیگاند با غلظت 5×10^{-3} مولار در همان خلال، در یک روند مرحله‌ای، به آن افزوده شده و پس از هم‌زدن محلول با همزن مغناطیسی، هدایت آن اندازه‌گیری شد. این عمل تا زمانی که تغییرهای هدایت محلول ثابت شود یا تغییرها کم شود ادامه داده شد (به‌طور معمول تا ۴ برابر غلظت یون لیتیم). در همه اندازه‌گیری‌ها

مطالعه اثر pH در میزان استخراج یون لیتیم

به منظور بررسی اثر pH در میزان استخراج یون لیتیم، ۱۰۰ میلی لیتر محلول دارای ۰/۰۰۵ میلی گرم یون لیتیم، که pH آن‌ها در گستره ۲ تا ۸ توسط محلول‌های بافر تنظیم شده است، از دیسک اصلاح شده با ۴ میلی گرم لیگاند عبور داده شده، سپس یون لیتیم جذب شده بر روی دیسک با ۵/۰ میلی لیتر پرکلریک اسید ۰/۳ مولار به عنوان محلول شوینده مناسب شسته شد و لیتیم آن با دستگاه نورسنج شعله‌ای اندازه‌گیری شد. برای pHهای ۴، ۵ و ۶ از محلول ۰/۱ مولار فسفات، برای pHهای ۲ و ۳ از هیدروکلریک اسید و برای pHهای ۷ و ۸ از محلول آمونیم استات به منظور تنظیم pH استفاده شده است. همچنین pHهای بالاتر از ۸ و کم‌تر از ۲ به دلیل احتمال تجزیه دیسک‌های اکتادسیل بررسی نشدند. به این روش، pH محلول‌های استاندارد و نمونه به دقت تنظیم شد تا بیش‌ترین بازیابی یون لیتیم و کم‌ترین شویش لیگاند به‌طور همزمان به دست آید. نتیجه‌ها در جدول ۲ و شکل ۲ آورده شده است. شایان ذکر است که درصد بازیابی از اندازه‌گیری لیتیم در محلول واجذب شده و مقدار اولیه لیتیم موجود در محلول مورد استخراج، از معادله‌ی (۱) محاسبه شده است.

$$\% \text{ بازیابی} = (1)$$

$100 \times \text{مقدار لیتیم اولیه در محلول} / \text{مقدار لیتیم واجذب شده}$

همان‌گونه که از نتیجه‌های جدول ۲ و شکل ۲ دیده می‌شود، درصد بازیابی یون لیتیم، در pHهای بعد از ۶ افزایش زیادی یافته و در pH برابر با ۸ به تقریب کامل است. به همین دلیل pH برابر ۸ (توسط بافر آمونیم استات) برای ادامه کار استفاده شد.

مطالعه اثر مقدار لیگاند در استخراج یون لیتیم

به منظور بررسی اثر مقدار لیگاند در میزان استخراج یون لیتیم، دیسک C18 با مقدارهای ۰ تا ۱۰ میلی گرم از لیگاند اصلاح شد. سپس ۱۰۰ میلی لیتر محلول دارای ۰/۰۰۵ میلی گرم یون لیتیم، که توسط بافر آمونیم استات در pH برابر با ۸ تثبیت شده از آن عبور داده شد. نتیجه‌ها در جدول ۳ و شکل ۳ آورده شده است. نتیجه‌های نشان داده شده در جدول ۳ و شکل ۳ بیانگر این است که با مقدار ۴ میلی گرم لیگاند، میزان استخراج یون لیتیم به تقریب کامل است. بنابراین در ادامه کار از ۴ میلی گرم لیگاند برای اصلاح دیسک استفاده شده است.

جدول ۱. مقدر لگاریتم ثابت تشکیل کمپلکس‌ها (SD): انحراف استاندارد).

یون فلزی	$\log K_f (SD)$
Li ⁺	۵,۵۳ (±۰,۰۳)
Cu ^{۲+}	۵,۲۷ (±۰,۰۱)
Pb ^{۲+}	۴,۲۵ (±۰,۰۲)
Ca ^{۲+}	۳,۷۵ (±۰,۰۳)
Na ⁺	۳,۳۸ (±۰,۰۲)
Ni ^{۲+}	۳,۳۶ (±۰,۰۱)
K ⁺	۳,۰۴ (±۰,۰۱)
Mg ^{۲+}	۲,۵۱ (±۰,۰۱)

هدایت‌سنجی با داده‌های محاسبه‌های کامپیوتری به دست آمده توسط نرم‌افزار کیفیت، ثابت تشکیل کمپلکس‌ها تعیین و در جدول ۱ خلاصه شده است.

همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود، لیگاند باز شیف سنتز شده با یون لیتیم کمپلکسی با ثابت تشکیل بزرگ تشکیل می‌دهد. این لیگاند یک لیگاند چهار دندانه با دو اتم دهنده اکسیژن و دو اتم دهنده نیتروژن (از نوع N_۲O_۲) است و با یون‌های فلزی کمپلکس‌کی‌لیت تشکیل می‌دهد. با توجه به ثابت تشکیل کم این لیگاند با سایر یون‌های قلیایی و قلیایی خاکی، تصمیم به استفاده از آن برای اصلاح دیسک C18 به منظور تهیه‌ی فاز جامد برای جداسازی یون لیتیم از نمونه‌های آبی و شورابه‌های طبیعی گرفته شد. البته این لیگاند تمایل خوبی برای تشکیل کمپلکس به یون مس (II) نیز دارد، ولی از آنجا که یون مس در شورابه‌های طبیعی به مقدار کمی وجود دارد، مزاحمت آن در جداسازی و اندازه‌گیری یون لیتیم قابل چشم‌پوشی است. همچنین، اگر مقداری یون مس (II) نیز همراه یون لیتیم استخراج شود، با توجه به تداخل نداشتن آن با لیتیم در شعله، مزاحمت آن قابل چشم‌پوشی است.

استخراج فاز جامد برای پیش‌تغلیظ لیتیم

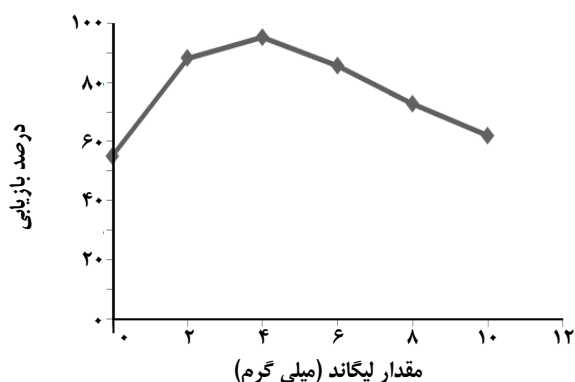
به منظور به‌دست آوردن شرایط بهینه برای جداسازی کارآمد یون لیتیم، آزمایش‌های روی نمونه‌های آزمایشگاهی و در پایان بر روی دو نمونه از شورابه‌های منطقه خور و بیابانک انجام شد. انتخاب این نمونه‌ها با توجه به طرح‌های در دست مطالعه در منطقه‌های کویری، دارای اهمیت است.

جدول ۲- نتیجه‌های مربوط به اثر تنظیم pH بر استخراج یون لیتیم.

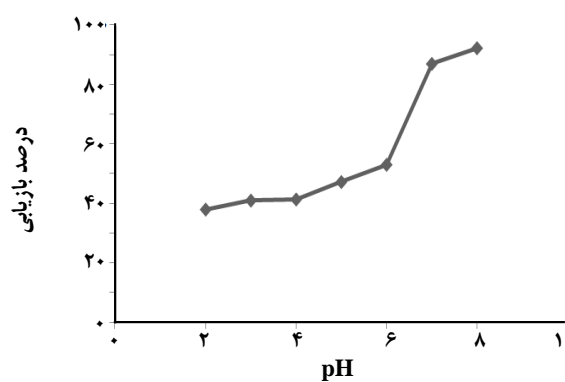
pH	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
بازیابی %	۳۷/۸۹	۴۰/۹۳	۴۱/۳۰	۴۷/۲۰	۵۳/۰۰	۸۷/۰۰	۹۲/۳۰

جدول ۳- نتیجه‌های مربوط به اثر مقدار لیگاند در استخراج یون لیتیم.

مقدار لیگاند (میلی گرم)	۰	۲	۴	۶	۸	۱۰
درصد بازیابی	۵۵/۰۰	۸۸/۲۳	۹۵/۲۰	۸۵/۶۰	۷۲/۸۵	۶۲/۰۰



شکل ۲- نمودار اثر pH بر درصد بازیابی یون لیتیم (مربوط به داده‌های جدول ۲).



شکل ۳- نمودار اثر pH بر درصد بازیابی یون لیتیم (مربوط به داده‌های جدول ۲).

استخراج یون لیتیم از مخلوط‌های دوتایی فلزات

در این مرحله برای بررسی مزاحمت سایر کاتیون‌ها در استخراج یون لیتیم، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول با pH برابر ۸ (توسط بافر آمونیم استات ۰/۱ مولار) شامل مخلوط‌های دوتایی شامل ۱۰ میکروگرم یون لیتیم (معادل ۰/۱ ppm) و مقادارهای متفاوتی از سایر فلزات، از دیسک اصلاح شده توسط ۴ میلی‌گرم لیگاند عبور داده شد. سپس دیسک به وسیله ۵ میلی‌لیتر پرکلریک اسید ۰/۳ مولار شستشو داده شد و مقدار استخراج یون لیتیم از این مخلوط‌های دوتایی توسط دستگاه نورسنج شعله‌ای اندازه‌گیری و درصد بازیابی محاسبه شد. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۵ خلاصه شده است.

تجزیه نمونه‌های حقیقی:

برای بررسی کارایی روش در نمونه‌های حقیقی، دو گونه شورابه طبیعی متفاوت، دارای لیتیم مورد تجزیه قرار گرفت. اولین شورابه از ورودی استخرهای تبخیر خورشیدی و دومین شورابه

بررسی اثر نوع و غلظت فاز شوینده در استخراج یون لیتیم

به منظور انتخاب بهترین فاز شوینده برای بازیابی لیتیم بازداری شده توسط دیسک ابتدا دیسک C18 با مقدار ۴۰ میلی‌گرم از لیگاند اصلاح شد، آنگاه ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول دارای ۰/۰۰۵ میلی‌گرم یون لیتیم، که توسط بافر آمونیم استات در pH برابر ۸ تثبیت شده بود از آن عبور داده شد. سپس ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول‌های نیتریک اسید (با غلظت‌های ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ مولار)، استیک اسید (۱/۰ مولار)، اسید پرکلریک (۰/۳، ۰/۵ و ۱/۰ مولار) برای شویش لیتیم استخراج شده مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌ها در جدول ۴ و شکل ۴ آورده شده است.

از نتیجه‌های نشان داده شده در جدول ۴ و شکل ۴ دیده می‌شود که ۵/۰ میلی‌لیتر اسید پرکلریک ۰/۳ مولار، لیتیم بازداری شده را به‌طور کامل می‌شوید، درحالی‌که سایر اسیدها قادر به شویش کامل لیتیم استخراج شده نیستند. در نتیجه در ادامه از ۵/۰ میلی‌لیتر پرکلریک اسید ۰/۳ مولار به عنوان فاز شوینده استفاده شده است.

جدول ۴- نتیجه‌های مربوط به نوع و غلظت فاز شوینده در استخراج یون لیتیم.

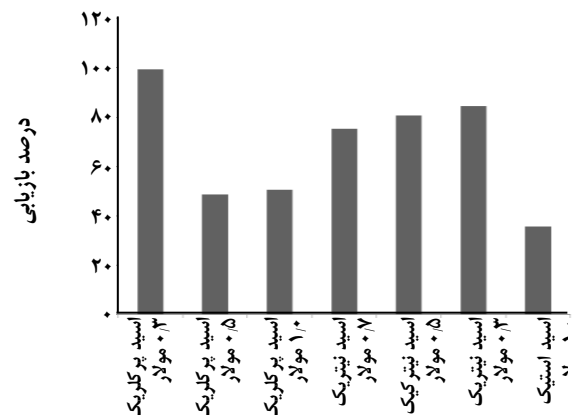
محلول شوینده	غلظت (مولار)	بازیابی %
اسید پرکلریک	۰٫۳	۹۹٫۲
اسید پرکلریک	۰٫۵	۴۸٫۶
اسید پرکلریک	۱٫۰	۵۰٫۵
اسید نیتریک	۰٫۷	۷۵٫۲
اسید نیتریک	۰٫۵	۸۰٫۸
اسید نیتریک	۰٫۳	۸۴٫۵
اسید استیک	۱٫۰	۳۵٫۶

جدول ۵ - جدول نتیجه‌های مربوط به استخراج یون لیتیم از مخلوط‌های دوتایی.

کاتیون اضافه شده	غلظت (ppm)	بازیابی لیتیم (%)
Pb ^{۲+}	۱۰۰	۸۴
K ⁺	۱۰۰	۹۲
Ca ^{۲+}	۱۰۰	۹۸
Cu ^{۲+}	۱۰۰	۹۵
Ni ^{۲+}	۱۰۰	۹۳

عبور داده شد و سپس با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. چون شورابه بسیار غلیظ و دارای یون‌های مزاحم بسیاری است و با محلول بافر تولید رسوب می‌کند و از دیسک عبور نمی‌کند، به همین دلیل شورابه با آب مقطر رقیق شد. در ضمن تزریق مستقیم شورابه به دستگاه نوری شعله‌ای باعث مسدود شدن سامانه مهپاش آن می‌شود.

از دومین نمونه شورابه به علت غلظت بیش‌تر، ۳ میلی‌لیتر از آن با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس محلول‌های آماده شده از دیسک اصلاح شده توسط ۴ میلی‌گرم لیگاند عبور داده شد و پس از استخراج توسط دیسک، با ۵ میلی‌لیتر پرکلریک اسید ۰٫۳ مولار از روی دیسک شستشو داده شدند. سرانجام مقدار لیتیم موجود در این نمونه‌ها توسط دستگاه نوری شعله‌ای اندازه‌گیری شد که نتیجه‌های مربوطه در جدول ۶ خلاصه شده است.



شکل ۴- نوع و غلظت فاز شوینده در درصد بازیابی یون لیتیم.

از خروجی آن‌ها تهیه شد. این نمونه‌ها از شرکت پتاس خور واقع در خور و بیابانک تهیه شده است. نخست ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه اولین شورابه به منظور حذف مواد ریز معلق در آن، از کاغذ صافی

جدول ۶ - بررسی کارایی روش برای اندازه‌گیری مقدار لیتیم در دو نمونه شورابه طبیعی.

نمونه شورابه	مقدار لیتیم افزوده شده (ppm)	مقدار اندازه‌گیری شده (ppm)	بازیابی لیتیم (%)
نمونه شورابه ۱	۰	۱/۴	۰/۰
	۱۰	۱۱/۲	۹۸/۰
	۲۰	۲۱/۵	۱۰۲/۲
نمونه شورابه ۲	۰	۱/۱۰	۰/۰
	۱۰	۱۰/۹۸	۹۸/۸
	۲۰	۲۱/۲۰	۱۰۲/۲

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های روش هدایت‌سنجی نشان دهنده کمپلکس‌دهندگی خوب یون لیتیم با لیگاند باز شیف ۲،۲- پیریدین ۲،۶- دی‌ایل بیس (Nتیریلو (E) میتیلیدن) است. همچنین، نتیجه‌ها نشانگر کارایی بسیار خوب روش در استخراج یون لیتیم در نمونه‌های آبی سنتزی و طبیعی است. به همین دلیل این روش برای اندازه‌گیری مقادیرهای ناچیز یون لیتیم در نمونه‌های سنتزی و طبیعی قابل کاربرد است.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه پیام نور کرج و از شرکت پتاس خور و بیابانک به خاطر همکاری در تهیه‌ی نمونه‌های حقیقی، تقدیر و تشکر می‌کنند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۲/۱۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۱۴

مراجع

- [1] Baraj B., Niencheski L.F. H., Trapaga R.D., Franca R.G., Cocoli V., Robinson D., Study of Interference in the Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Lithium by Using Factorial Design, *Fresenius, J. Anal. Chem.*, **364**: 678-681 (1999).
- [2] Perrin R., Scharff J., "Chimie industrielle", 2nd ed., Dunod, pp. 213-215, (1999).
- [3] Ecrement F., Burelli F.P., Determination of Lithium in Waters by Atomic Absorption Spectrometry, Application: use of Lithium as a Tracer in Hydrology, *Analisis*, **3**: 146-156 (1975).
- [4] Xianming W., Peihua M., Geqin Z., Zhiming W., Minimizing Chemical Interference errors for the Determination of Lithium in Brines by Flame Atomic Absorption Spectroscopy Analysis, *Rare Metals*, **25**: 309-315 (2006).
- [5] Hamzaoui A. H., M'nif A., Rokbani R., Mineral Salts Removal and Lithium Traces Determination in Highly Concentrated Solutions and Natural Brines, *Talanta*, **70**: 847-851 (2006).
- [6] Hamzaoui A.H., A. M'nif A., Rokbani R., Observations Sur La Determination De L Element Lithium Dans Les Saumures Natureles Par Photometrie De Flamme Method Des Ajouts Doses, *Phys. Chem. News*, **5**: 107-114 (2002).
- [7] Hamzaoui A.H., A. M'nif A, Rokbani R., Contribution to the Lithium Recovery from Brine, *Desalination*, **158**: 221-224 (2003).
- [8] Fujii A., Sugasaka K., Miyazaki H., Determination of Lithium in Brine and Bittern by Atomic Absorption Spectrometry, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Japan*, **27**: 96-100 (1974).

- [9] Taghdiri M., Saffar M., Removal of Mineral Salts by Heteropoly Acid-Crown ether Adduct for Quick Determination of Trace Amounts of Lithium in Natural Brines, *Oriental J. Chem.*, **27**: 1555-1561 (2011).
- [10] Khorrami A. R., Fakhari A. R., Naeimi H., Determination of Trace Amounts of Nickel in Natural Waters by FAAS After Sorption on Octadecyl Silica Membrane Disks Modified with a Recently Synthesized Schiff's Base, *Talanta*, **64**: 13-17 (2004).
- [11] Divrikli U., Kartal A.A., Soylak M., Elci L., Preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) Ions in Environmental Samples by Membrane Filtration Prior to Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations, *J. Hazard. Mater.*, **145**: 459-464 (2007).
- [12] Rofouei M.K., Ferdowsi H., PayehghadrM., Fathi A.M., Solid Phase Extraction of Ultra Traces Copper (II) Using Octadecyl Silica Membrane Disks Modified by a New Schiff Base Prior to Determination by Flame Atomic Absorption, *Oriental J. Chem.*, **27**: 775-781 (2011).
- [13] Youcef M.H., Benabdallah T., Reffas H., Cloud Point Extraction Studies on Recovery of Nickel(II) from Highly Saline Sulfate Medium Using Salicylideneaniline Mono-Schiff Base Chelating Extractant, *Sep. Purif. Tech.*, **149**: 146-155 (2015).
- [14] Fathi S.A.M., Yaftian M. R., Cloud point Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination of Trace Amounts of Copper (II) Ions in Water Samples, *J. Colloid and Inter. Sci.*, **334**: 167-170 (2009).
- [15] Arida H. A., El-Reefy S. A., El-Saied A. M., A New Lead(II)-Selective PVC-Coated Graphite Rod Electrode Based on a Schiff Base Comple, *Anal. Sci.*, **19**: 687-690 (2003).
- [16] Parsaei M., Asadi Z., Khodadoust S., A Sensitive Electrochemical Sensor for Rapid and Selective Determination of Nitrite Ion in Water Samples Using Modified Carbon Paste Electrode with a Newly Synthesized Cobalt(II)-Schiff Base Complex and Magnetite Nanospheres, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **220**: 1131-1138 (2015).
- [17] Bandi K.R., Singh A.K., Upadhyay A., Electroanalytical and Naked eye Determination of Cu^{2+} Ion in Various Environmental Samples Using 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Based Schiff Bases, *Mat. Sci. Eng.: C*, **34**: 149-157 (2014).
- [18] Nourifard F., Payehghadr M., Kalhor M., Nezhadali A., An Electrochemical Sensor for Determination of Ultratrace Cd, Cu and Hg in Water Samples by Modified Carbon Paste Electrode Base on a New Schiff Base Ligand, *Electroanalysis*, **27**: 1-8 (2015).
- [19] Nicely V.A., Dye J.L., A General Purpose Curve Fitting Program for Class and Research Use, *J. Chem. Educ.*, **48**: 443-447 (1971).