

انتقال و استخراج کاتیون‌های فلزی عناصر واسطه‌سری اول شامل مس (II)، منگنز (II)، نیکل (II) و روی (II) با استفاده از حامل‌هایی با دهنده‌های نیتروژن و اکسیژن (تری‌آزول)

عزیزالله نژادعلی* / محمد حکیمی** / مریم حیدری***

چکیده

از لیگاندهای حاوی گروه‌های دهنده نیتروژن و اکسیژن برای بررسی عبور از غشای کاتیون‌های منگنز (II)، روی (II)، مس (II) و نیکل (II) استفاده گردید. این لیگاندها می‌توانند به‌عنوان حامل کاتیون به‌صورت انتخابی، در استخراج و انتقال رقابتی شرکت کنند. در آزمایش‌های انتقال، فازهای منبع و دریافت‌کننده آبی توسط یک فاز کلروفرم جدا شد و در آزمایش‌های استخراج، کلروفرم به‌عنوان یک فاز آلی استفاده شد. در بخشی از کار، برای استخراج و انتقال رقابتی توسط لیگاندها، از خاصیت حلالیت بالایشان در آب استفاده و لیگاندها هم همراه کاتیون‌ها در فاز منبع حل شد. بعد از تشکیل کمپلکس لیگاند با برخی از کاتیون‌ها، به فاز آلی منتقل کرده، از آنجا کاتیون‌ها را وارد فاز گیرنده می‌نمودیم. هدف اصلی در این تحقیق پیدا کردن انتخاب‌پذیری لیگاندها در انتقال و استخراج رقابتی بین کاتیون‌های منگنز (II)، روی (II)، مس (II) و نیکل (II) بود. برای تمام لیگاندها ابتدا آزمایش‌های استخراج در بافرهای مختلف معمولاً از ۷-۴/۵ انجام شد و سپس با استفاده از منحنی pH علیه درصد استخراج برای کاتیون‌های استخراج شده، مناسب‌ترین بافر برای انجام عملیات انتقال انتخاب شد. در بیشتر آزمایش‌های استخراج، یک رفتار مشابه با نتایج انتقال رقابتی کاتیون‌های فلزی مشاهده شد.

کلیدواژه

کاتیون، استخراج، انتقال، pH، لیگاند.

* عضو هیئت علمی دانشگاه پیام‌نور، مرکز مشهد.

** عضو هیئت علمی دانشگاه پیام‌نور، مرکز فریمان.

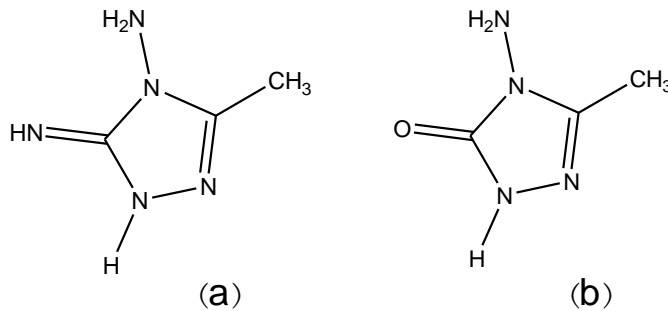
*** کارشناس ارشد دانشگاه پیام‌نور، مرکز مشهد.

عوامل جدیدی برای شناسایی انانتیو - سلکتیو (Enantio-selective) و انتقال نمک‌های آمونیوم استفاده می‌شوند (Morchamd at.al. 2005). مطالعات بسیاری توسط لیگاندهایی مثل کراون اترها انجام شده است که در واقع تقلیدی از عملکرد انتقال یون توسط آيونوفرهای آنتی‌بیوتیک می‌باشند (Izatt at.al. 1986). در میان تکنیک‌های جداسازی، انتقال یون یک روش خیلی ساده، موثر و با انتخاب‌پذیری بالاست و همچنین شرایط واکنش حامل نیز قابل کنترل می‌باشد (Zoltov, 1997). انتقال یون فلزی شامل مهاجرت فلز از یک فاز آبی توسط یک غشای انتخابی آلی به یک فاز آبی دیگر است که این غشای انتخابی می‌تواند غشای پلیمری یا غشای توده مایع یا غیره باشد. انتقال یون همچنین برای بازیافت عناصر از یک فاز آبی در تکنولوژی قابل استفاده است و دستیابی به آن از طریق فرایندهای غشای مایع امکان‌پذیر بوده، یک فرایند جداسازی مفید، شامل سرعت انتقال بالا همراه با انتخاب‌پذیری خوب است (Visser at.al. 1994). در سال‌های اخیر غشاهای مایع به‌طور وسیعی برای انتقال یون در برابر یک شیب غلظتی استفاده می‌شوند. انتقال یون از میان غشای مایع نقش مهمی را ایفا می‌کند. تعداد زیادی از مطالعات موفق شامل انتقال یون‌های فلزی (Nanola at.al. 2001)، داروها (Juang at.al. 1998)، فلزها (Correia & Decarvalho, 2002)، فروکتوز (Luccio at.al. 2000) و بیان رفتار آب دریا و پساب‌ها (Hc at.al. 2000) از میان غشاهای مایع هستند. به‌عنوان مثال‌هایی تجربی از آزمایش‌های انتقال غشای توده مایع، می‌توان به انتقال کادمیم به صورت CdI_4^{-2} از میان یک غشای توده مایع (Farhadi & Shamsipour, 2005)، انتقال انتخابی نقره (I) توسط مولکول‌های درشت حلقوی تک حلقه و سه حلقه‌ای با دهنده‌های N_2S_2 (Chartres at.al. 2002)، انتقال نقره به صورت $AgBr_2^-$ با استفاده از حامل کراون اتر (Zolgharnein at.al. 2003)، انتقال مس دو ظرفیتی توسط

فرایندهای استخراج مایع - مایع که روی تشکیل کمپلکس در فاز آلی بنا شده است، در صنعت برای بازیافت و خالص‌سازی یون‌های فلزی استفاده می‌شود. روش‌های استخراج به طرز ایده‌آلی برای جداسازی مقادیر ناچیز یک گونه مناسب هستند. بسیاری از واکنشگرهای آلی با یون‌های فلزی مختلف، کیفیت تشکیل می‌دهند. این کیفیت‌ها غالباً در حلال‌های نظیر کلروفرم، تتراکلرید کربن، بنزن و اتر به راحتی حل می‌شوند، پس انتقال کمی یون‌های فلزی به فلز آلی امکان‌پذیر می‌شود (Skoog & West, 1982). سادرس و کوردوسکی (Sudderth & Kordosky, 1986) انواع اصلی استخراج‌کننده را به عوامل کیفیت ساز، استخراج‌کننده‌های طبیعی یا قابل حل، استخراج‌کننده‌های جانشین لیگاند و اسیدهای آلی تقسیم‌بندی کرده‌اند که در تحقیق حاضر ما از عوامل کیفیت‌ساز (تری آزل) به‌عنوان عامل استخراج استفاده کرده‌ایم. ساختار مولکولی استخراج‌کننده (Long at.al. 1993)، pH محلول (Kordosky at.al. 1981)، اختلاف در فعالیت فلزات رقابتی (Australian Patent, 1989) و طراحی مکانیکی تجهیزات (Movsowitz at.al. 1997) از جمله عوامل مؤثر در انتخاب‌پذیری استخراج هستند. در بحث تأثیر ساختار و شیمی استخراج‌کننده‌ها به‌عنوان مهم‌ترین فاکتور در انتخاب‌پذیری فلزات، می‌توان به کراون اترها اشاره کرد. کراون اترها مولکول‌هایی استخراج‌کننده با انتخاب‌پذیری بالا هستند که می‌توانند برای ساختن هر دو نوع استخراج‌کننده جامد و مایع به کار روند. در سال‌های اخیر بیشترین توجه نسبت به سنتز و شیمی کراون اترها است که همانند مولکول‌های میزبان برای کمپلکس شدن انتخابی و انتقال انواع کاتیونی به کار می‌روند. سیستم‌هایی از این قبیل برای اصلاح محیط زیست کاربرد دارند؛ مثلاً به صورت جداسازی انتخابی سود از ضایعات مخزن رادیواکتیو استفاده می‌شوند. به علاوه، کراون اترها به‌عنوان

در تحقیق حاضر، کاربرد حامل‌های تری آزولی برای استخراج و انتقال رقابتی گزارش شده است. شکل ۱ حامل‌های مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد.

دی تیوفسفونات به عنوان حامل (Alpoguz at.al. 2004) و غیره اشاره کرد.



شکل ۱. حامل‌های مورد استفاده در تحقیق حاضر:

(a) ۳-۴-دی آمینو-۵-متیل-۱-۲ و ۴-تری آزول و

(b) ۴-آمینو-۵-متیل-۱-۲ و ۴-تری آزول-۳-اون

آزمایش‌های استخراج

فرایند به‌کاررفته شامل مقایسه استخراج‌های فلزی از یک فاز آبی به داخل فاز کلروفرم است. فاز آبی در pHهای مختلف از ۴/۵-۷ توسط سدیم استات/ اسید استیک بافری شده و شامل غلظت‌های مساوی (۰/۱ مولار) از منگنز (II)، روی (II)، مس (II) و نیکل (II) به صورت نمک نترات مربوط به آنها و لیگاندهای سنتز شده (۰/۰۰۱ مولار) بود. فازهای آلی و آبی در شیشه‌های ۲۵ میلی‌لیتری با درب‌های محکم ریخته می‌شد. سپس فازهای آلی و آبی با حجم‌های ۲۰ و ۴ میلی‌لیتر با پیت‌های از قبل شسته‌شده و خشک به داخل ظرف‌هایی با در بسیار محکم منتقل می‌شد. این ظرف‌ها روی یک شیکر با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴ ساعت به هم‌زده می‌شد. سپس فاز آبی توسط اسید نیتریک ۰/۱ مولار رقیق شده، برای اندازه‌گیری از دستگاه جذب اتمی استفاده می‌شد. هر آزمایش به صورت سه‌تایی انجام می‌شد.

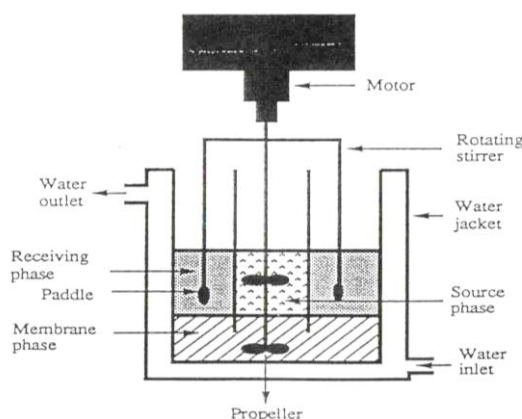
بخش تجربی

تمام معرف‌های شیمیایی از درجه تجزیه‌ای بودند و هیچ‌گونه خالص‌سازی‌ای روی آنها انجام نگرفته است. معرف‌های مورد استفاده در این پروژه شامل: اسید استیک (مرک)، استات سدیم (مرک)، اسید فرمیک (مرک)، هیدروکسید سدیم (مرک)، اسید نیتریک (مرک)، کلروفرم (مرک)، نترات مس سه آب (مرک)، نترات نیکل شش آب (مرک)، نترات روی شش آب (مرک) و ترکیبات ۳-۴-دی آمینو-۵-متیل-۱-۲ و ۴-تری آزول (a)، ۴-آمینو-۵-متیل-۱-۲ و ۴-تری آزول-۳-اون (b)، که بر اساس مطالعات قبلی سنتز و شناسایی شدند (Hakimi at.al. 2002, 2005). تمامی شیشه‌آلات در حمامی از اسید نیتریک ۱/۵ مولار به مدت ۲۴ ساعت خیسانده و سپس توسط آب مقطر سه بار آب‌کشی شد. مدل شیکر به‌کاررفته برای آزمایش‌های استخراج، IKA-WERKE بود و مدل دستگاه جذب اتمی PU9100X-Philips می‌باشد.

سل طراحی شده در مطالعات قبلی، گزارش شده است (Izatt & Christensen, 1987; Melinkova et al., 2004) (شکل ۲).

آزمایش‌های انتقال

در سل مورد استفاده در آزمایش‌های انتقال، فاز منبع آبی (۱۰ میلی‌لیتر) و فاز گیرنده آبی (۵۰ میلی‌لیتر) توسط یک فاز کلروفرم آلی (۷۰ میلی‌لیتر) از هم جدا شده بودند. جزئیات

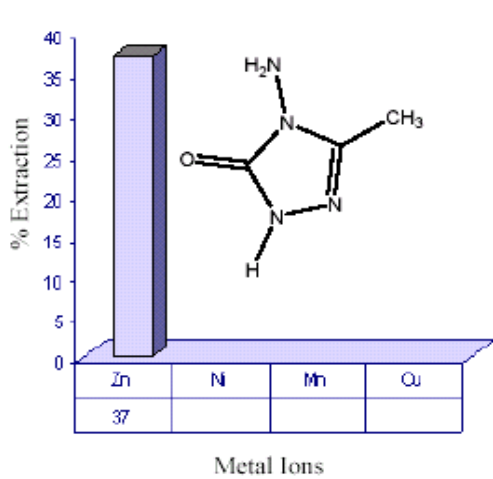


شکل ۲. نمای سل مورد استفاده در انتقال غشایی توده مایع

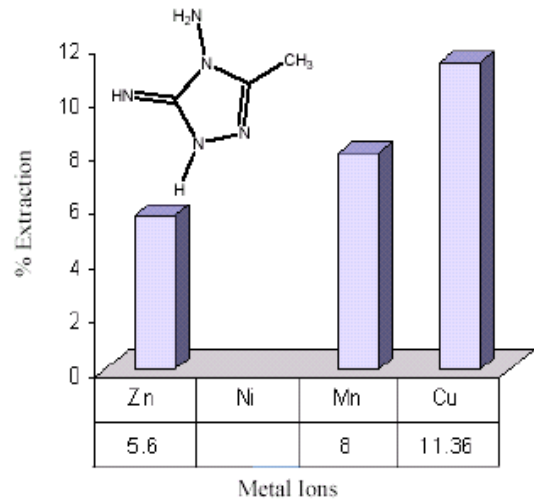
نتیجه‌گیری

آزمایش‌های استخراج محلول‌های یون فلزی (آب/کلروفرم) توسط ترکیبات a و b به‌عنوان استخراج‌کننده انجام گرفت. فرایند به‌کاررفته شامل استخراج رقابتی فلز از یک فاز آبی بافری شده در pH ۴-۷ شامل یون‌های فلزی با غلظت ۰/۰۱ مولار و لیگاند حل شده با غلظت ۰/۰۰۱ مولار به یک فاز آلی است. احتمالاً با توجه به کاتیون‌های استخراج‌شده از فاز آبی، می‌توان گفت که لیگاند پس از تشکیل کمپلکس در فاز آبی می‌تواند در کلروفرم حل شود و در نتیجه استخراج انجام شود. نتایج استخراج توسط لیگاندهای a و b در pH بهینه (بافر ۵) در شکل‌های ۳ و ۴ آمده است. همان‌طور که از شکل‌ها پیداست، لیگاند a به‌طور عمده به استخراج روی، مس و منگنز پاسخگوست و ترکیب b فقط به استخراج روی پاسخ می‌دهد. pH بهینه برای انجام عملیات انتقال با رسم منحنی درصد استخراج علیه pH برای این دو ترکیب به‌دست آمد (شکل‌های ۵ و ۶).

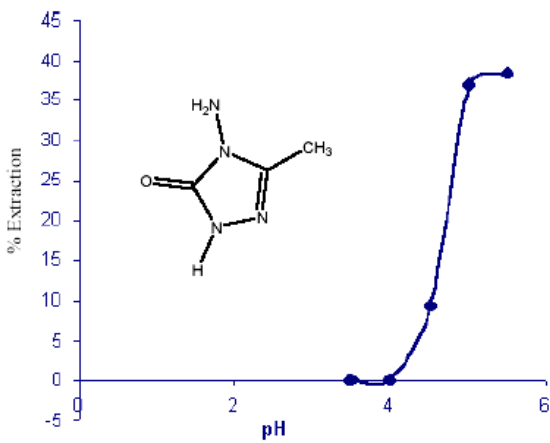
برای هر آزمایش، هر دو فاز آبی و فاز کلروفرم با سرعت ۱۰ دور در دقیقه به‌هم‌زده می‌شد. سل توسط یک پوشش آبی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ثابت نگاه‌داشته می‌شد. فاز منبع آبی معمولاً در بافر ۵ (سدیم استات/اسید استیک) بافری می‌شد و شامل ۰/۰۱ مولار از نمک‌های نیترات منگنز (II)، روی (II)، مس (II) و نیکل (II) و همچنین ۰/۰۰۱ مولار از لیگاندهای سنتز شده a و b بود. فاز گیرنده در pH ۳ (سدیم فرمات/اسیدفرمیک) بافری می‌شد. همه آزمایش‌های انتقال بعد از ۲۴ ساعت به اتمام می‌رسید و به‌صورت سه‌تایی انجام می‌شد. به‌منظور بررسی انتقال کاتیون یا عدم انتقال آن در غیاب حامل، در یک آزمایش جداگانه فاز آبی فاقد حامل مورد آزمایش قرار گرفت. در این مورد، در فاز گیرنده هیچ‌گونه کاتیونی مشاهده نشد. برای آنالیز یون فلزی فاز گیرنده از دستگاه جذب اتمی استفاده شد. سرعت انتقال برای آزمایش‌های انجام شده مطابق با مطالعات قبلی (Ibid) محاسبه گردید و منحنی‌های مربوط به آن رسم شد.



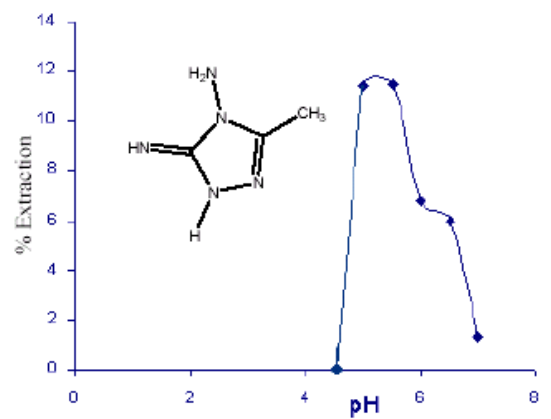
شکل ۴. نتایج استخراج یون فلزی با استفاده از لیگاند (b) در بافر ۵.



شکل ۳. نتایج استخراج یون فلزی با استفاده از لیگاند (a) در بافر ۵.

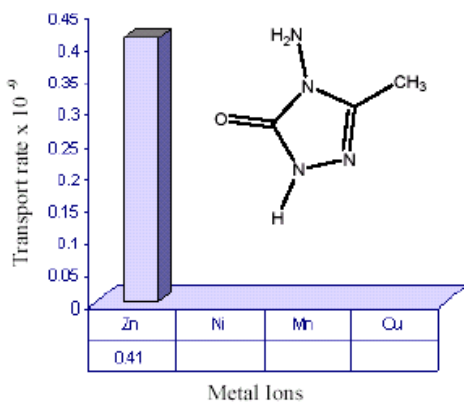


شکل ۶. منحنی درصد استخراج یون روی علیه PH برای لیگاند (b)



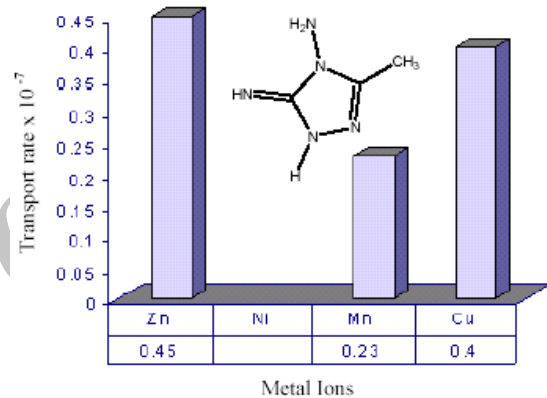
شکل ۵. منحنی درصد استخراج یون مس علیه PH برای لیگاند (a)

کلروفرم حل شده، به سمت فاز گیرنده جهت‌یابی گردد. انتقال در مقابل یک برگشت پروتون، به وسیله بافری شدن فازهای منبع و گیرنده ترجیحاً در pH های ۵ و ۳ انجام می‌شد. همان‌طور که در شکل‌های ۷ و ۸ انتقال یون فلزی توسط لیگاندهای a و b مشاهده می‌شود، نتایج عملیات انتقال به موازات عملیات استخراج در همان بافر است.



شکل ۸. سرعت انتقال برای مطالعه انتقال یون فلزی با استفاده از لیگاند (b) در بافر بهینه ۵

در بررسی انتقال، شامل انتقال یون فلزی از یک فاز منبع آبی محتوی نمک‌های نترات روی، منگنز، مس و نیکل دو ظرفیتی با غلظت ۰/۰۱ مولار و لیگاندهای تری آزولی a و b با غلظت ۰/۰۰۱ مولار از میان غشای توده مایع کلروفرم است. احتمالاً با توجه به کاتیون‌های منتقل شده از فاز آبی منبع به فاز آبی گیرنده، می‌توان گفت که لیگاند پس از تشکیل کمپلکس در فاز آبی منبع می‌تواند در



شکل ۷. سرعت انتقال برای مطالعه انتقال یون فلزی با استفاده از لیگاند (a) در بافر بهینه ۵

سپاسگزاری

از دانشگاه‌های پیام نور مرکز فریمان و مرکز مشهد به دلیل همکاری‌های مناسبی که جهت پیشرفت این تحقیق داشتند سپاسگزاریم.

- Alpoguz, H.K.** (2004), "Mechanism and kinetics of Copper(II) transport through a liquid membrane containing a Dithiothiosphosphate derivative as carrier", *Turk.J.Chem.*, Vol.29: 345-353;
- Australian Patent. 611285** (1989), *U.S.Patent* 4: 957,714; Cadmium(II) Nitrate", *Z.Anorg.Allg.Chem.*, Vol.628: 1899-1902;
- Chartres, J. D. et al.** (2002), "Metal ion Recognition. Selective interaction of Silver(I) with tri-linked N₂S₂-donor Macrocycles and their single-ring analogues", *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 371-376;
- Correia, P.F.M.M., and J. M. R. Decarvalho** (2002), *J.Membr.Sci.* 179: 175-183; detuning", *Dalton*: 122-128.
- Farhadi, KH. and M. Shamsipur** (2005), "Separation study of Cadmium as CdI₄²⁻ through a Bulk liquid membrane containing Ketoconazole and Oleic acid.", *Analytical Sci.*, vol.21: 501-505;
- Hakimi, M. et al.** (2002), "Synthesis and crystal structure of Diaqua bis (4-amino-3-methyl-1,2,4-triazol-k-thione)
- Morchamd, A.P. et al.** (2005), Benzo-Containing cage-annulated crown ethers. *Arkivoc*: 7-20;
- Movsowitz, R. L. et al.** (1997), Application of Bateman pulse columns for Uranium. Uranium ore to yellowcoke seminar, ALTA Melbourne;
- Nanola, D. et al.** (2001), *Scp.Sci.Technol.* 36: 2489-2497;
- Skoog, D.A. and D.M. West** (1982), *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Holt-Sunders International;
- Sudderth, RB and G. A. Kordosky** (1986), *Some Practical Reagents Chemical Reagents In The Mineral*
- Hakimi, M. et al. (2005), "Synthesis and crystal structure of 3,4-Diamino-5-Methyl-1,2,4-triazol and use of it for extraction and transport", The third of chemical seminar, Isfahan, Payame noor university, 14-15 may;
- Hc, D.S. et al.** (2000), *J.Membr.Sci.* 169: 53-59;
- Izatt, R.M. and J. J. Christensen** (1987), "In synthesis of Macrocycles, the design of selective complexing agents,
- Izatt, R.M., et al.** (1986), *Sep.Purif.Methods*: 15,21-72; *John Wiley*, Newyork;
- Juang, R.S. et al.** (1998), *J.Membre.Sci.* 146: 95-104;
- Kordosky, G.A. et al.** (1981), Use of pH control in solvent extraction circuits. *Mining Engineering. AIME*: 291-299;
- Long, A.J. et al.** (1993), Reagent design for the separation of Transition and Post transition metal ions by solvent Extraction and Membrane Transport, *Solvent Extraction in the Process Industries*, Vol. 1. *Elsevier*: 541-548;
- Luccio, M. D. et al.** (2000), *J.Membr.Sci.* 174: 217-224;
- Melinkova, M.F. et al.** (2004), "Metal ion recognition via selective
- Processing Industry, Ed Malhotra and Riggs.S.M.E. Littleton Colorado: 181-196;
- Visser, H.C. et al.** (1994), *Chem.Soc.Rev.*: 75;
- Zolgharnein, J. et al.** (2003), "Highly selective and efficient membrane transport of silver as AgBr₂⁻ ion using K⁺-decyl-18-crown-6 as carrier", *Analytical Sci.*, Vol.19: 871-875;
- Zoltove, Y.A.** (1997), *Macrocyclic compounds in Analytical chemistry*, John wiley & Sonsic, Newyork. ■