

## تهیه لیتیم مورد نیاز صنعت هسته ای بوسیله روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی

### جفت شده با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای

محمد حسن ملاح<sup>۱\*</sup>، مهرداد داودی<sup>۱،۲</sup>، هایده باقری صادقی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای

<sup>۲</sup> دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

#### چکیده

روش جدیدی برای تهیه لیتیم مورد نیاز صنعت هسته ای از طریق تکنیک ریزاستخراج مایع-مایع پخشی و شناسایی با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی شعله ای به کار گرفته شد. در این فرآیند، مخلوط مناسبی از حلال استخراج کننده و پخش کننده، سریعاً بدون محلول آبی حاوی لیتیم افزوده شد، نهایتاً محلول کدر رنگی تشکیل می گردد که در بر گیرنده قطرات ریزی از حلال استخراج کننده می باشد که در سرتاسر فاز آبی پخش شده است. پس از ساتریفیوژ این محلول، میزان لیتیم موجود در فاز راسب شده بوسیله طیف سنجی جذب اتمی شعله ای تعیین می گردد. در کار حاضر، درصد بازیابی، فاکتور پیش تغلیظ، حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی برای استخراج یون لیتیم در محلول آبی بدست آمده اند.

کلمات کلیدی: لیتیم، ریزاستخراج مایع-مایع پخشی، طیف سنجی جذب اتمی شعله ای

#### ۱. مقدمه

اخیراً دو دسته ترکیبات ابرحلقوی شامل اترهای حلقوی و کریپتاند ها سنتز شده اند، که قابلیت تشکیل کمپلکس با فلزات قلیایی را بر اساس اندازه حفره نسبت به کاتیونها دارا می باشند. کریپتاند ها بدلیل سرعت واکنش پایین ناشی از تعادل جامد-مایع، برای جداسازی لیتیم در مقیاس صنعتی مناسب نمی باشند. در سال ۱۹۶۷، پدرسون دریافت که اترهای حلقوی توانایی حل کردن نمکهای فلزی را در حلال های آلی دارا می باشند. توانایی تشکیل کمپلکس این اتر ها با کاتیون ها بوسیله اثرات یون دو قطبی الکترواستاتیکی ما بین کاتیون و اتم های الکترون دهنده با بار منفی (اکسیژن، نیتروژن و گوگرد) که بر روی حلقه پلی اتر جهت گیری کرده اند، قابل توجیه می باشد. عوامل تاثیر گذار بر تشکیل کمپلکس را می توان به حفره ابرحلقه، خاصیت قلیایی اتم های الکترون دهنده و قدرت پیوند ما بین کاتیون و حلال نسبت داد [1]. لیتیم بدلیل کاربرد

وسیعی که در صنعت هسته ای و دیگر فعالیت های اقتصادی دارد از جمله مهمترین فلزات قلیایی محسوب می شود [2]. چندین تکنیک، از قبیل طیف سنجی شعله ای [3]، پلاروگرافی [4] و طیف سنجی جرمی-پلاسمای جفت شده ی القایی [5] به صورت گسترده برای تعیین غلظت یون لیتیم به کار می روند. روش های استخراج با حلال نقش مهمی را در تهیه و پیش تغلیظ فلزات قلیایی ایفا می کنند. روش سنتی استخراج با حلال برای سال های مدیدی به عنوان روشی قدرتمند و پایه برای این منظور به کار می رفته است، که مصرف مقادیر زیاد حلال های آلی، زمان بر بودن و هزینه نسبتا بالا از جمله ویژگی های آن محسوب می شوند.

بنابراین، معرفی تکنیک های استخراج کارا، سریع و ساده نیازی ضروری به حساب می آید [6]. اخیرا، روش ریزاستخراج جدیدی تحت عنوان مایع-مایع پخشی به عنوان روشی کارا با حساسیت بالا برای تهیه و پیش تغلیظ مقادیر کم ترکیبات آلی و معدنی در نمونه های آبی معرفی شده است [7]. در این کار این روش برای استخراج و تهیه یون لیتیم با استفاده از لیگاند بنزو-۱۵-کراون-۵، به عنوان عامل کمپلکس ساز مناسب برای لیتیم [8]، و در گام بعدی تعیین غلظت با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی شعله ای به کار رفته است. چندین متغیر که تاثیر گذار بر کارایی استخراج بودند مورد بررسی قرار گرفتند.

## ۲. قسمت آزمایشگاهی و عملی

### ۲-۱. مواد شیمیایی و واکنشگر ها

همه حلال های آلی خلوص تجزیه ای داشته و از شرکت مرک (Merck(Darmstadt, Germany) خریداری شدند. استونیتریل استفاده شده از شرکت Acros (Belgium) فراهم گردیده بود. کلرید لیتیم تهیه شده از شرکت مرک بدلیل دارا بودن درجه خلوص قابل قبول، بدون خالص سازی بیشتر استفاده گردید.

## ۲-۲. دستگاهوری

طیف سنجی جذب اتمی به کار رفته به منظور تعیین غلظت یون لیتیم با مدل تجارتي واریان از

نوع

(Spectra AA-200, USA) بوده و بر طبق دستورالعمل های شرکت سازنده اش مورد استفاده قرار

گرفت. شرایط و طول موج تجزیه ای به کار رفته در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱- پارامترهای دستگاهی طیف سنجی جذب اتمی شعله ای برای تعیین غلظت یون لیتیم

مشخصات	پارامترها
لیتیم (۶۷۰/۸)	طول موج (نانومتر)
۰/۵ نانومتر	پهنای نیمه موج طیفی (نانومتر)
۵ میلی آمپر	جریان لامپ (میلی آمپر)
استیلن- هوا	شعله

مقادیر pH با استفاده از دستگاه Schot pH-meter(CG 841) مجهز به الکتروود شیشه ای ترکیبی اندازه گیری شدند. جداسازی فاز بوسیله دستگاه سانتیفریوژ با مدل (Mistral 1000, MSB 100/CE 1.4) صورت گرفت.

## ۲-۳. فرآیند ریزاستخراج مایع-مایع پخشی

۴۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی لیتیم با غلظت ۰.۷۸ میلی گرم بر لیتر بدرون ظرف نمونه ۵۰ میلی لیتری با انتهای مخروطی شکل ریخته شد. مخلوطی از ۸ میلی لیتر استون به عنوان حلال پخش کننده، ۹۰ میکرولیتر تتراکلرواتیلن به عنوان حلال آلی و ۹۰ میکرولیتر محلول لیگاند بنزو-۱۵-کراون-۵ به غلظت  $10^{-3}$  مولار که pH آن توسط محلول آبی اسید هیدروکلریک (۱۱.۸ مولار) در بازه ۱-۱.۵ تثبیت گردیده بود، سریعا به داخل محلول آبی اضافه گردید که منجر به تشکیل محلول کدر رنگی در ظرف نمونه شد. در این مرحله یون لیتیم با عامل کمپلکس ساز بنزو-۱۵-کراون-۵ واکنش کرده و بداخل قطرات ریز تتراکلرواتیلن استخراج می گردد. پس از گذشت بیست دقیقه (زمان استخراج)، مخلوط به مدت ۵ دقیقه و با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه مورد سانتیفریوژ قرار گرفت. سپس، قطرات ریز پخش شده تتراکلرواتیلن در پایین ظرف نمونه مخروطی شکل

راسب شدند. دو میلی لیتر از فاز راسب شده به ظرف دیگری انتقال یافته و نهایتاً غلظت آن بوسیله ی طیف سنج جذب اتمی شعله ای تعیین گردید. آزمایش ها همگی به منظور بهینه سازی سه بار تکرار شده و میانگین نتایج در جداول ۲ و ۳ به منظور بهینه سازی استفاده شدند.

## بحث و نتایج

فاکتور پیش تغلیظ (EF) و درصد بازیابی استخراج (ER%) به عنوان پاسخ های تجزیه ای با استفاده از معادلات زیر (1 و 2) محاسبه می شوند:

$$EF = C_{sed} / C_0 \quad (1),$$

$$ER\% = C_{sed} \times V_{sed} / C_0 \times V_{aq} \times 100 \quad (2)$$

$C_0$  و  $C_{sed}$  به ترتیب نشان دهنده غلظت آنالیت در فاز راسب شده و غلظت ابتدایی گونه آنالیت در نمونه آبی می باشند که با استفاده از طیف سنج جذب اتمی تعیین گردیده اند.  $V_{aq}$  و  $V_{sed}$  به ترتیب حجم فاز راسب شده و حجم نمونه آبی را نشان می دهند. در کار حاضر شرایط فرآیند ریزاستخراج نیز برای تهیه لیتیم بهینه شده است که در جدول ۲ بصورت خلاصه آورده شده است.

جدول ۲- شرایط بهینه بدست آمده برای فرآیند

شرایط مورد نظر	نوع و حجم حلال پخش کننده	نوع و حجم حلال آلی	غلظت و حجم عامل کمپلکس ساز	اثر pH
نتایج	استون (8±0.001 mL)	تتراکلرواتیلن (90±0.001 µL)	بنزو-۱۵-کراون-۵ (90±0.001 µL) 10 <sup>-3</sup> M	pH: 1 در فاز دوگانه
شرایط مورد نظر	زمان استخراج	اثر نمک	سرعت سانتریفیوژ	زمان سانتریفیوژ
نتایج	۲۰ دقیقه	اثر معکوس	۳۰۰۰ دور بر دقیقه	۵ دقیقه

علاوه بر این، مقادیر بدست آمده برای فاکتور پیش تغلیظ (PF)، درصد بازیابی استخراج (ER%)، حد تشخیص (LOD)، حد کمی سازی (LOQ)، انحراف استاندارد نسبی (RSD) و فاکتور پیش تغلیظ نسبی (REF) که به صورت EF/EFmax تعریف می شود که در آن EFmax برابر با نسبت حجم نمونه به حجم فاز راسب شده می باشد) برای یون لیتیم در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- ارقام شایستگی روش مورد استفاده

REF	RSD(%)	LOQ(mg/L)	LOD(mg/L)	ER%	PF	یون هدف
1.498	0.106	0.374	0.112	149.894	29.978	لیتیم

### نتیجه گیری

در این فرآیند یون لیتیم از فاز آبی به آلی که با اتر حلقوی تشکیل کمپلکس  $Li^+[Crown]_2$  را داده است، استخراج می گردد. این مطالعه تکنیک ریزاستخراج مایع-مایع پخشی برای تهیه یون لیتیم را ارائه می دهد که داده های حاصل تحت بهترین شرایط بهینه بدست آمدند. ثابت شده است که تکنیک ریزاستخراج مایع-مایع پخشی، روشی ارزان، ساده، سریع و تکثیرپذیر برای تعیین مقادیر جزئی فلزات با استفاده از حجم های کم نمونه می باشد. این کار نخستین گزارشی است که کاربرد تکنیک ریزاستخراج مایع-مایع پخشی را برای استخراج یون لیتیم از محلول آبی ارائه داده است. بنابراین، می توان از این کار به عنوان تکنیکی پیشرفته برای استخراج و تهیه یون لیتیم از محلول های آبی نام برده و در کار های آتی از جمله در تعیین نسبت ایزوتوپی از نتایج آن بهره- برداری نمود.

### سپاسگذاری

این کار تحت حمایت های مالی سازمان انرژی اتمی ایران صورت گرفت. نویسندگان مقاله از آقایان دکتر حسین ابوالقاسمی، دکتر حمید سپهریان و دکتر سید جواد احمدی به خاطر توجه و کمک های بی دریغشان نهایت سپاسگذاری را دارند.

مراجع

1. D.W.Kim, Y.S.Jeon, T.Y.Eom, M.Y.Suh, C.H.Lee, J. Radioanal. and Nucl. Chem. 150,417-426(1991).
2. M.Schou, Human Psychopharmacology.11, 81-84(1996).
3. H.Hoch, M.Turner, R.C.Williams, Clin.Chem.6, 345-357(1960).
4. R.E.Poulson, J.Opt.Soc.Am.51, 1457-1483(1967).
5. Y.Ban, M.Nomura, Y.Fuji, J.Nucl.Sci.Technol. 279-281(2002).
6. M.H.Mallah, F.Shemirani, M.Ghannadi Maragheh, J.Radioanal. Nucl. Chem. 97-102(2008).
7. K.Nishizawa, Sh-i.Ishino, H.Watanabe, J.Nucl.Sci.Technol. 649-701(1984).
8. M.Rezaee, Y.Assadi, M.R.Milani-Hosseini, E.Aghaee, F.Ahmadi, S.Berijani, J.Chromatogr.A, 1116, 1(2006).

Archive of SID