

استخراج برخی عناصر واسطه از محلولهای آبی به وسیله مخلوط سه تایی حلال های آلی و تعیین درصد استخراج به روش جذب اتمی

محمد تقی کوثرنشان

سید ابوالفضل سید سجادی

استادیار دانشکده مهندسی شیمی
دانشگاه علم و صنعت ایران

دانشیار دانشکده مهندسی شیمی
دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده

تعیین درصد استخراج Fe^{3+} و Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} به روش جذب اتمی با استفاده از مخلوط سه تایی حلال های آبی در این مقاله گزارش شده است. با مخلوط کردن سولفور دوکربن، الکل آمیلیک نرمال و تری اتانل آمین، ترکیب اسید دی تیو کربامیک ایجاد می شود که موجب استخراج فلزات مذکور به فاز آلی می گردد. کاتیون های مزبور با مخلوط سه تایی حلال های آلی - کمپلکس زرد مایل به سبز تولید می نمایند. فاز آلی را جدا ساخته و درصد کاتیون های باقی مانده در فاز آبی به روش جذب اتمی اندازه گیری گردید. محلول های استاندارد برای رسم دیگرام شاهد با افزودن کاتیون ها به آب اشباع از مخلوط سه تایی تهیه گردید. تمام اندازه گیری ها در یک pH معین انجام گرفت. این روش ساده، سریع و عاری از تداخل بسیاری از کاتیون ها می باشد و می تواند برای تعیین عناصر مذکور در آب های مورد استفاده، قرار گیرد. واژه های کلیدی: نیکل، کبالت، منگنز، آهن، مخلوط سه گانه حلال، استخراج، جذب اتمی.

Study of Extraction-Atomic Absorption Determination of Some Transition Metals with The Ternary Mixed Solvent System

M. T. Kossarneshan

A. Seyed Sajadi

Assistant Prof. of Chem. Eng. Dept.
Iran Univ. of science & Technology

Associate Prof. of Chem. Eng. Dept.
Iran Univ. of Science & Technology

Abstract

A sensitive extraction-atomic absorption method for determination of nickel (II), cobalt (II), manganese (II) and iron (III) with the ternary mixed solvent system has been investigated. It was expected that dithiocarbamic acid, to be formed by mixing carbon disulfide, n-amylalcohol and triethanolamine in the organic phase and Ni (II), Co (II), Mn (II) and Fe (III) be extracted into mixed solvent without using dithiocarbamic acid reagent directly. The Ni (II), Co (II), Mn (II) and Fe (III) with the ternary solvent formed a clear yellow-green complex in organic phase. The aqueous phase was separated and nickel, cobalt, manganese and iron content were measured by atomic absorption. As standard solutions, cations were added to saturated water with mixed solvent.

۱- مقدمه

مخلوط به مدت دو روز در دمای آزمایشگاه به صورت در بسته قرار گرفت تا ماده استخراج کننده که تشکیل آن از نظر سینتیکی آهسته می باشد به تدریج تولید گردد. مخلوط سه تایی که به دست می آید حالت روغنی شکل داشته و به رنگ زرد شفاف می باشد.

۴-۲- تهیه محلول های بافر

محلول های بافر آمونیاک ۰.۶۶٪. مولار و آمونیم سولفات ۰.۳۳٪. مولار که $pH = 8/8$ و محلول های آمونیم هیدروژن سولفات ۰.۳۳٪. مولار و آمونیم سولفات ۰.۳۳٪. مولار که $pH = 2/3$ را تشکیل می دهند تهیه شدند [2].

۴-۳- رسم منحنی شاهد

برای رسم منحنی شاهد بر روی ۷ میلی لیتر آب دوباره تقطیر شده و اشباع از مخلوط سه تایی که pH آن به وسیله محلول بافر تنظیم شده بود مقادیر ۰.۰۴/۰.۰۶، ۰.۰۸/۰.۱، ۰.۱/۰.۲ میلی لیتر از محلول های حاوی یون فلز افزوده، حجم محلول را به ۱۰ میلی لیتر رسانده، سپس محلول ها را خوب به هم زده و درصد جذب با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری گردید. برای رسم منحنی شاهد از مواد یاد شده در بخش تجربی - مواد شیمیایی بدون خالص سازی مجدد استفاده شده است. محلول های استاندارد تهیه شده و محلول نمونه مجهول، غلظت متوسط داشته و جذب اشعه در این مورد کاملاً از قانون بیر تبعیت می کند.

۴-۴- تهیه نمونه های مجهول

نمونه های مجهول با افزودن ۰.۰۴/۰.۰۸ و ۰.۱/۰.۲ میلی لیتر از محلول های نمکی حاوی یون فلز بر روی ۷ میلی لیتر آب مقطر بافری شده در pH معین و رساندن حجم محلول به ۱۰ میلی لیتر و افزایش ۵ میلی لیتر از مخلوط سه تایی به آنها تهیه گردید. بعد از ۲۴ ساعت به طوری که مخلوط سه تایی آلی و فاز آبی مکرر به هم زده می شود، فاز آبی را جدا نموده سپس درصد کاتیون باقی مانده موجود در فاز آبی به روش جذب اتمی اندازه گیری گردید. به عنوان بلانک، آب دوباره تقطیر شده و اشباع با مخلوط سه تایی و بافری شده برای یک محدوده pH معین مورد استفاده قرار گرفت.

استخراج برخی کاتیون های دو ظرفیتی عناصر واسطه نظیر Co, Zn, Cu, Ni در محلول های اسیدی شده با اسید سولفوریک، با استفاده از مخلوط سولفور و کربن، یک الکل و یک آمین اخیراً گزارش شده است [1] و [2]. در این رابطه الکل گزارشات حاصله با کاتیون ها به فاز آلی منتقل می شود. Muzzarelli و همکارانش [3] و نیز A. Hase و همکارانش [4] اثر دی تیوکاربامات را در زنجیر آمینوساکاریدهای طبیعی در چیتوزن Chitosen مطالعه نموده و قابلیت جذب آن را نسبت به کاتیون های مختلف در محدوده pH ۱ تا ۱۲ گزارش کرده اند. در این مقاله استخراج کمپلکس های فلزات یاد شده به وسیله یک سیستم سه گانه حلال را ارائه داده و کاربرد آن در تجزیه نمونه های آب بیان می گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

کربن دی سولفید CS_2 ، الکل آمیلیک نرمال $CH_3(CH_2)_4OH$ ، تری اتانول آمین $(HOCH_2CH_2)_3N$ ، منگنز سولفات $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ، نیکل نیترات $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، کبالت نیترات $Co(NO_3)_2$ ، فریک کلراید $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، آمونیم هیدروژن سولفات و اسیدها از شرکت مرک بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته اند.

۳- دستگاه ها

دستگاه جذب اتمی شعله ای مدل AA-670 شیماتسو، برای اندازه گیری کاتیون های باقی مانده در فاز آبی به کار رفت. گاز مصرفی، استیلن - هوا می باشد. پهنای Slit به طور اتوماتیک و کامپیوتری تنظیم می شود. طول موج های جذبی برای کاتیون های $Fe^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$ با استفاده از لامپ های نیکل، منگنز، کبالت و آهن به ترتیب ۲۳۲ نانومتر ۲۷۹/۵ نانومتر ۲۴۰/۷ نانومتر و ۲۴۸/۳ نانومتر می باشد. دستگاه pH متر بکمن برای تعیین pH محلول ها مورد استفاده قرار گرفت.

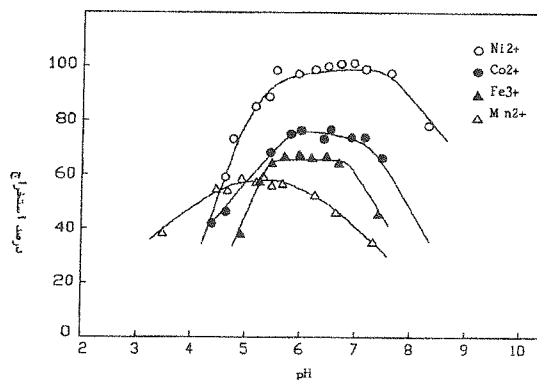
۴- روش

۴-۱- تهیه مخلوط سه تایی حلال های آلی

برای تهیه مخلوط سه تایی ۳۰ میلی لیتر سولفور دو کربن، ۵۵ میلی لیتر الکل آمیلیک نرمال و ۷ میلی لیتر تری اتانول آمین در یک ارلن روی هم اضافه گردید.

۵- اثر pH

اثر pH بر استخراج کاتیون های مورد نظر به وسیله مخلوط سه تایی مطالعه و برای تنظیم pH از محلول های بافر و محلول اسید سولفوریک یک به ده استفاده شد. نتایج آزمایش ها در شکل (۱) نشان داده شده است. مشاهده می شود که در بهترین محدوده pH (۶-۷/۵) استخراج نیکل مقدار کمی است و خارج از این محدوده درصد استخراج کاهش می یابد. محدوده pH مناسب برای استخراج کبالت (۶-۷) و جهت آهن (۵/۵-۶) و برای منگنز (۴-۵/۵) می باشد که به ترتیب بیش از ۷۰ و ۶۵ درصد آنها استخراج می گردند. چون غلظت کاتیون ها بسیار اندک است و با افزایش pH رسوب هیدرواکسید تشکیل نگردید از افزایش مواد ماسکه کننده نظیر کارهای مشابه دیگری که در بخش مراجع ذکر شده خودداری گردید.



شکل (۱) اثر pH بر استخراج Ni(II), Co(II), Mn(II), Fe(III)

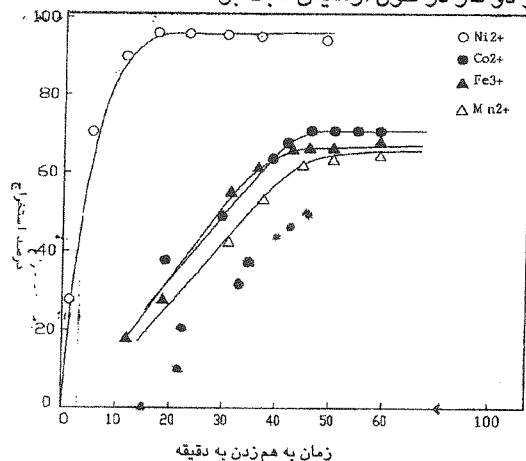
$$[M^{2+}], [M^{3+}] = 2 \times 10^{-4} M$$

o: Ni ▲: Fe ●: Co Δ: Mn

۶- اثر زمان به هم زدن

زمان به هم زدن جهت استخراج نیز مؤثر می باشد. وقتی نمونه آزمایش مدت زمانی طولانی به هم زده شود، میزان استخراج افزایش می یابد. اثر به هم زدن در شکل (۲) نشان داده شده است. نتایج کمی هر فلز از یک محلول 2×10^{-4} مولار در pH های (۶-۷/۵) برای نیکل، (۷-۶) کبالت و (۵/۵-۶/۵) برای آهن و (۴-۵/۵) برای منگنز بعد از زمان های متفاوت برای به هم زدن ارائه گردیده است. ملاحظه می شود که بیش از ۹۸٪ از نیکل بعد از ۱۵ دقیقه و کبالت، آهن و منگنز بعد از ۴۵ دقیقه به هم زدن استخراج می شوند. به هم زدن محلول ها برای بررسی تأثیر طول مدت به هم زدن بر روی راندمان

استخراج در ظرف های در بسته انجام گرفت، به طوری که از تبخیر محلول آبی و فاز آلی جلوگیری گردیده و حجم هر دو فاز در طول آزمایش ثابت بوده است.



شکل (۲) اثر زمان به هم زدن بر استخراج

$$[M^{2+}], [M^{3+}] = 2 \times 10^{-4} M, Fe(III) \text{ و } Co(II), Mn(II), Ni(II)$$

۷- اثر یون های متفاوت

به منظور حساسیت و کاربرد بهینه روش، استخراج و اندازه گیری نیکل، کبالت، آهن و منگنز در حضور چندین یون کاتیون دیگر انجام گرفت و نتایج در جدول (۱) نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود تمام کاتیون های شرکت کننده در استخراج نسبت به هم مزاحمتی ایجاد نمی نماید.

جدول (۱) اثر کاتیون های مختلف در استخراج محلول 2×10^{-4} مولار کاتیون ها

یون	غلظت بر حسب PPM	درصد استخراج			
		Ni(II)	Co(II)	Fe(III)	Mn(II)
Mn(II)	۱۰	۹۹	۷۰	۶۶	-
Zn(II)	۱۰	۹۹	۶۹	۷۰	۶۵
Cu(II)	۱۰	۹۸/۵	۶۹	۶۷	۶۶
Ni(II)	۱۰	-	۷۰	۶۸	۶۶
Co(II)	۱۰	-	۷۰	۶۸	۶۵/۵
Fe(II)	۱۰	۹۸	۶۹/۵	-	۶۵
Ni(II)	۲۰	-	-	۶۷	۶۴/۵
Co(II)	۲۰	-	۶۹	-	۶۵
Ni(II)	۲۰	-	۶۸/۵	۶۶/۵	-
Mn(II)	۲۰	-	-	-	۶۵
Co(II)	۲۰	۹۸	-	-	۶۵
Co(II)	۲۰	۹۸	-	۶۷/۵	-
Mn(II)	۲۰	۹۹	۶۸	-	-
Fe(III)	۲۰	۹۹	۶۸	-	-

۸- بحث و نتیجه گیری

بر اثر مخلوط کردن سولفور دو کرین، الکل آمیلیک نرمال و تری اتانل آمین، ترکیب اسید دی تیوکربامیک H_2N-CS_2H تشکیل می شود [5] و [6]. کاتیون های $Fe(III)$ و $Co(II)$, $Mn(II)$, $Ni(II)$ با مخلوط سه تایی، کمپلکس زرد تا زرد مایل به سبز ایجاد می نمایند [5] که به علت ماهیت گروه های آلی متصل به کاتیون، این کمپلکس در فاز آلی به خوبی حل می گردد. با اندازه گیری کاتیون باقی مانده و استخراج نشده در فاز آبی به روش جذب اتمی، ملاحظه گردید که استخراج با مخلوط سه تایی حاوی تری اتانول آمین برای نیکل در pH های اسیدی و قلیایی (۹ - ۴/۵) امکان پذیر است. در مورد بقیه کاتیون ها در pH کمی اسیدی تا خنثی (۸ - ۶) استخراج بهتر صورت می گیرد. آزمایشات مکرر نشان داد که کاتیون های یاد شده به جز نیکل، در pH های قلیایی استخراج نمی شود و معمولاً رسوب هیدروکسید بعد از گذشت زمانی تشکیل می شود.

منابع:

- [1] Abstract of IUPAC ICAS'91. Chiba, Japan, 4AAL, P. 367.
- [2] K. Fujinaga, Anal. Sci., 7 Supplement, 29 (1991).
- [3] R. A. A. Muzzarelli, F. Tanfani, S. Mariotti and M. Emanuelli Carbohyd. Res., 104, 235 (1982).
- [4] A. Hase, T. Kawabata and K. Terada, Anal. Sci., 6, 747 (1992).
- [5] Pb Detn. Photometric in alloys R. Keil, Z. Anal. Chem. 229, 117 (1967).
- [6] I. Takaya, Higashi-Hiroshima, Anal. Sci. Vol. 7 Supplement, 87 (1991).