

بررسی سازوکار و توانایی استخراج یون لیتیم با استفاده از روش میکرو استخراج تشکیل حلال درجا به کمک مایع‌های یونی در محیط‌های آبی حقیقی غنی از یون منیزیم

مهدی حسینی^{1*}، آرام رضایی^{2*}، سید مهدی خوش فطرت¹

¹ازمایشگاه تحقیقاتی شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، کد پستی، 69199-69737 بروجرد، ایران

²مرکز داروسازی نانو، پژوهشکده فناوری سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه

تاریخ دریافت: 1400/2/25 تاریخ پذیرش: 1400/11/4

جداسازی آسان و گزینشی یون لیتیم از دیگر یون‌های همراه خود در طبیعت مانند منیزیم به دلیل ویژگی‌های شیمیایی مشابه، هنوز برای پژوهشگران یک چالش محسوب می‌شود. در اینجا، از روش ساده میکرو استخراج مایعی تشکیل حلال درجا (ISFME) برگرفته از روش میکرو استخراج مایع-مایع همگن (HLLME)، به کمک مایع‌های یونی به عنوان فاز آلی، تشریح شده است. فاز آلی شامل مایع یونی 1-هگزیل-3-متیل ایمیدازولیوم هگزافلوروفسفات، $[C_6mim][PF_6]$ ، و لیگاند (عامل استخراج کننده) فسفردار به نام تری‌بوتیل فسفات نرمال (n-TBP) می‌باشد. برای بهینه کردن شرایط استخراج یون لیتیم، سنجش‌های تجزیه‌ای از قبیل pH محلول نمونه، مقدار مایع یونی موجود در فاز آلی، نسبت فاز آلی به آبی (O/A)، مقدار آنیون هگزافلوروفسفات به عنوان یون مخالف و شرایط سانتر فیوژن برای جداسازی فازها، مطالعه و بهینه شده‌اند. در بهترین شرایط، این روش توانایی استخراج حدود 95 درصد از یون لیتیم را در حضور غلظت بسیار بالای منیزیم (حدود 100 برابر غلظت یون لیتیم) دارد. سازوکار استخراج یون لیتیم با مایع یونی و همچنین نسبت استخراج فلز: لیگاند (1:1) به کمک روش‌های معمولی مانند طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی و طیف‌بینی زیر قرمز تبدیل فوریه بررسی شده است. همچنین، روش به طور موفقیت‌آمیزی توانست یون لیتیم را در نمونه‌های حقیقی مختلف تعیین مقدار کند.

کلید واژه: استخراج لیتیم، بررسی سازوکار، تشکیل حلال درجا، مایع‌های یونی، میکرو استخراج

مقدمه

توانسته است که لیتیم را از منابع آبی طبیعی با بازده مناسب و بالا استخراج کند [9 و 10]. این روش علاوه بر داشتن برتری‌هایی همچون عدم نیاز به دستگاه‌های پیچیده و گران‌قیمت، اجرای آسان، قابلیت عملیاتی شدن در مقیاس صنعتی و خودکار شدن فرایند، از معایبی همچون مصرف زیاد حلال آلی مضر به عنوان فاز آلی، مدت زمان مورد نیاز طولانی و اتلاف انرژی رنج می‌برد [11]. البته با در نظر گرفتن برتری‌های این روش، می‌توان با برطرف کردن معایب آن به جای جایگزینی با روش‌های دیگر، روش مایع-مایع را بهینه و عملیاتی کرد. که از جمله این روش‌ها، می‌توان به روش‌های بر پایه میکرو استخراج مایع-مایع مانند میکرو استخراج مایع-مایع پخشی [12]، میکرو استخراج مایع به کمک امواج فراصوت [13]، میکرو استخراج مایع بر اساس تشکیل قطرات جامد آلی شناور [14]، میکرو استخراج مایع بر پایه استفاده از فیبر توخالی [15]، میکرو استخراج مایع فاز معکوس [16]، میکرو استخراج مایع بر پایه استفاده از حلال [17]، میکرو استخراج مایع تشکیل حلال درجا [18] و غیره اشاره کرد که در مقیاس میکرو با کاهش میزان مصرف حلال آلی، کاهش مدت زمان استخراج و کاهش میزان هزینه و انرژی مصرفی، سبب بهبود در کارایی و عملکرد استخراج می‌شود.

از میان روش‌های گفته‌شده در روش استخراج مایع-مایع، میکرو استخراج مایع تشکیل حلال درجا که در سال 2009 توسط شمیرانی و همکاران ابداع شد، بیشتر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [19]. این روش نسبت به سایر روش‌های میکرو استخراج مایعی با اختلاف قابل توجهی، دارای ویژگی‌های منحصر به فردی همچون استفاده از حلال‌های سبز (مایع‌های یونی) به عنوان فاز آلی، مدت زمان استخراج بسیار کم و اجرای بسیار آسان می‌باشد، و البته اغلب روش‌های مبتنی بر میکرو استخراج مایعی دارای برتری‌های مهم و قابل توجهی هستند اما در قیاس با این روش، کمتر قابل توجه می‌باشند [20 و 21].

اغلب برتری روش میکرو استخراج مایع تشکیل حلال درجا نسبت به

توسعه روزافزون فناوری، میزان مصرف لیتیم در دهه گذشته به دلیل استفاده از آن برای مصارفی همچون ساخت وسایل ذخیره‌کننده انرژی مانند باتری‌های قابل شارژ لیتیمی، به طور ناگهانی افزایش یافت. این فلز همچنین در زمینه‌های هوافضا، سرامیک، پلیمر، روغن‌های روان‌کننده و افزودنی‌های فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد، بنابراین مصرف آن در سال‌های اخیر نیز روندی رو به رشد داشته است [1]. منابع حاوی لیتیم به دو شکل طبیعی معدنی (جامد) و مایع وجود دارند. قابل توجه است که حدود 60 درصد از لیتیم در دسترس، از رسوبات ته‌نشین شده در دریاچه‌های آب شور حاوی لیتیم استخراج می‌گردد [2]. البته منابع دیگری (تانویه) نیز مانند باتری‌های لیتیمی مصرف شده و غیره نیز وجود دارد که می‌توان لیتیم آنها را استخراج و استفاده کرد. به طور عادی، منیزیم همراه با لیتیم در دریاچه‌های شور وجود دارد. در اغلب منابع طبیعی حاوی لیتیم، منیزیم هم به طور هم‌زمان وجود دارد و بخاطر قرار گرفتن این دو فلز نسبت به هم در جدول تناوبی (به صورت مورب)، ویژگی‌های بسیار مشابهی دارند. بنابراین، جداسازی لیتیم از منابع طبیعی حاوی منیزیم به علت استخراج هم‌زمان و نبود روش‌های گزینشی، از دیرباز تاکنون مورد توجه پژوهشگران بوده است [3]. بررسی‌های زیادی بر روی استخراج گزینشی لیتیم از منابع مختلف اولیه (طبیعی) و ثانویه تاکنون انجام گرفته است [4]. طبق گزارش‌های مختلف پژوهشگران، روش‌های متنوعی از قبیل ته‌نشینی، معاوضه یون، جذب سطحی، استخراج مایع-مایع، استخراج به کمک غشاء و غیره برای نیل به این هدف مورد استفاده قرار گرفته است [4-8]. از میان روش‌های موجود، روش استخراج مایع-مایع، یکی از پرستفادترین روش‌ها بوده و به خوبی

عامل استخراج یون لیتیم نسبت به منیزیم محاسبه شده است.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

مایع یونی 1-هگزیل-3-متیل‌ایمیدازولیوم کلراید، $[C_6mim][Cl]$ ، به عنوان شکل اولیه فاز آلی با خلوص 98 درصد از شرکت اطلس شیمی سبز (زنجان، ایران) خریداری شد. نمک‌های آمونیوم هگزافلوروفسفات، لیتیم نیترات و منیزیم نیترات شش‌آبه از شرکت سیگما-الدریچ (دارمشتات، آلمان) با بالاترین خلوص، خریداری شدند. آب دوبار تقطیر نیز در آزمایشگاه به کمک دستگاه آب مقطرگیر با دقت بالا تهیه شد. محلول استوک لیتیم با غلظت 100 mg l^{-1} تهیه و محلول‌های رقیق‌تر، از آن تهیه گردید. لیگاند نرال-تری‌بوتیل‌فسفات با خلوص 98/5 درصد از شرکت تی‌ان‌جین یوندا (چین) خریداری شد. از محلول‌های 0/1 مولار سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید برای تنظیم pH محلول نمونه‌ها استفاده گردید.

دستگاه‌ها

از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای واریان مدل اسپکترا 220 (استرالیا) برای تعیین مقدار غلظت یون لیتیم در فاز آبی قبل و بعد از انجام فرایند میکرو استخراج استفاده شد. از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش-مرئی تک پرتویی شیمادزو مدل 2600 (کیوتو، ژاپن) و همچنین طیف‌بین زیر قرمز تبدیل فوریه ترمو نیکولت مدل 670 (آمریکا) برای بررسی سازوکار و برهمکنش لیتیم-لیگاند استفاده شد.

شیوه اجرای فرایند میکرو استخراج ISFME

ابتدا برای تهیه فاز آلی، مقدار مشخص و بهینه‌ای از مایع یونی آب-دوست $[C_6mim][Cl]$ و لیگاند TBP مخلوط شدند تا فاز آلی تهیه گردد. سپس درون لوله سانتریفیوژ 10-میلی‌لیتری، مقدار مشخصی از فاز آلی در تماس با 5 میلی‌لیتر فاز آبی محتوی یون لیتیم و منیزیم قرار گرفت. برای مدت زمان مشخصی، لوله آزمایش جهت اختلاط فازها و واکنش لیگاند (که در فاز آلی است) با یون لیتیم (که در فاز آبی است)، بر روی هم‌زن قرار داده شد. بعد از انجام فرایند میکرو استخراج، برای جداسازی فازها، مقدار مشخصی از نمک آمونیوم هگزافلوروفسفات به مخلوط فاز آبی اضافه تا در اثر جایگزینی آنیون کلرید (به عنوان یک گروه ترک شونده خوب) با آنیون هگزافلوروفسفات، مایع یونی آبگریز $[C_6mim][PF_6]$ در درون مخلوط تشکیل گردد. مخلوط کم‌کم حالت کدری پیدا کرده و در پایان به کمک سانتریفیوژ، دو فاز کاملاً از هم جداسازی می‌شوند. هر دو فاز کاملاً شفاف بوده و فاز ته‌نشین شده، فاز آلی است که حاوی یون لیتیم و فاز روبی، فاز آبی می‌باشد. غلظت لیتیم درون فاز آبی بعد از استخراج به کمک دستگاه جذب اتمی تعیین مقدار شد. غلظت یون لیتیم در فاز آبی اولیه و فاز آبی بعد از فرایند استخراج، طبق معادله 1 برای محاسبه میزان درصد استخراج به دست آمد. طبق معادله 2، نسبت توزیع D و طبق معادله 3، عامل جداسازی β محاسبه می‌گردد:

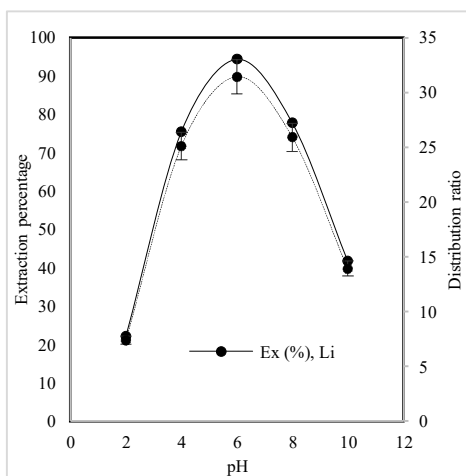
$$\%Ex = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

سایر روش‌های میکرو استخراجی دیگر، استفاده از مایع‌های یونی به عنوان جایگزین حلال‌های آلی مضر است. دلیل این امر این است که در هر مرحله از فرایند استخراج، می‌توان با تغییر در ساختار مایع یونی، ویژگی‌های مایع یونی استفاده شده به عنوان فاز آلی را به نحوه دلخواه تغییر داد تا بازده استخراج به بیشترین مقدار ممکن برسد. البته علاوه بر این ویژگی خاص، که حلال‌های آلی فاقد آن هستند، می‌توان به برتری‌های دیگر مایع‌های یونی مانند نقطه جوش بالا (فشار بخار پائین)، پایداری زیاد در برابر گرما، غیر قابل اشتعال بودن، اغلب غیرسمی، گر انرژی قابل انعطاف، دامنه حلالیت گسترده و غیره اشاره کرد [22 و 23].

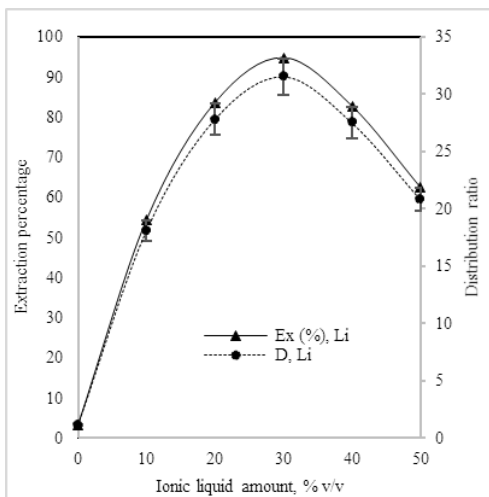
مایع‌های یونی مایع در دمای اتاق نوعی از نمک‌های آلی هستند که همه از یون (آنیون و کاتیون) تشکیل شده‌اند. دمای ذوب این ترکیب‌ها نزدیک و یا کمتر از دمای اتاق می‌باشد. با توجه به ویژگی‌های مایع‌های یونی و همچنین قابلیت جایگزینی با حلال‌های آلی فرار و مضر، استفاده از این ترکیب‌ها در جداسازی و استخراج فلزات بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار دارد [24 و 25]. از جمله فلزاتی که به کمک مایع‌های یونی تاکنون استخراج شده‌اند می‌توان به یون‌های کادمیم، کبالت، آرسنیک، جیوه، سرب و مس اشاره کرد [18-23 و 26]. یک نمونه دیگر از کاربرد مایع‌های یونی در استخراج، استفاده در روش استخراج مایع-مایع برای جداسازی و استخراج یون اورانیوم (VI) به عنوان یک فلز راهبردی از محلول‌های آبی می‌باشد [27].

در استخراج لیتیم با استفاده از مایع‌های یونی به عنوان فاز آلی، مایع یونی تنها نقش حلال آلی را دارد و باید یک عامل استخراج کننده مناسب به آن اضافه کرد تا به طور گزینشی با لیتیم در فاز آبی واکنش دهد و به فاز آلی منتقل شود. البته طبق گزارش پژوهشگران دیگر، مایع‌های یونی برخلاف حلال‌های آلی متداول، در استخراج لیتیم می‌تواند نقش مکمل و کمک کننده داشته باشند و با بررسی سازوکار استخراج آن، نقش آنها قابل درک خواهد بود، اما در مقاله دیگری، میزان بازده استخراج لیتیم با یک لیگاند یکسان و در حضور حلال‌های آلی غیر یونی، میزان استخراج لیتیم بسیار ناچیز گزارش شده است [8، 28 و 29]. لیگاندهای مختلفی با توانایی‌های بالا و متفاوتی تاکنون به عنوان عامل استخراج کننده لیتیم به-کار گرفته شده‌اند که بیشتر بر پایه ترکیب‌های فسفردار بوده و از جمله آنها می‌توان به فیل‌فسفونیک، فیل‌فسفونیک و بیس(2-اتیل‌هگزیل) فسفریک اسیدها اشاره کرد [30].

در کار حاضر، ابتدا به بررسی توانایی روش میکرو استخراج مایع تشکیل حلال درجا جهت استخراج یون لیتیم از محلول‌های آبی و در پایان، به ارزیابی توانایی استخراج لیتیم در نمونه‌های آبی حقیقی پرداخته شده است. سنج‌های تجزیه‌ای تأثیرگذار بر روی میزان استخراج مانند pH محلول نمونه، میزان لیگاند و مایع یونی تشکیل دهنده فاز آلی، مقدار آنیون با بار مخالف PF_6^- و شرایط سانتریفیوژ بررسی و سپس بهینه شده‌اند. در ادامه، سازوکار استخراج یون لیتیم به کمک فاز آلی استخراج کننده دارای مایع یونی 1-هگزیل-3-متیل‌ایمیدازولیوم هگزافلوروفسفات، $[C_6mim][PF_6]$ ، و لیگاند تری‌بوتیل فسفات (n-TBP) مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین برای بررسی برهمکنش‌های بین لیگاند-لیتیم و سازوکار استخراج لیتیم، یک‌دسته بررسی‌ها به کمک روش‌های طیف-سنجی فرابنفش-مرئی و طیف‌بینی زیر قرمز تبدیل فوریه انجام شده است. گفتنی است که به دلیل وجود مقادیر زیاد یون منیزیم همراه با لیتیم در اغلب منابع آبی طبیعی مانند دریاچه‌های آب شور نسبت به دیگر یون‌ها،



شکل 1. بررسی اثر pH بر میزان استخراج و ضریب توزیع یون لیتیم. فاز آلی: حاوی 30 درصد مایع یونی، نسبت حجمی فاز آلی به آبی (O/A) 0/03، pH در محدوده 2-10 متغیر.



شکل 2. بررسی اثر مقدار مایع یونی [C₆mim][Cl] بر میزان استخراج و ضریب توزیع یون لیتیم، فاز آلی دارای 50% - 0 حجمی/حجمی از مایع یونی، نسبت حجمی فاز آلی به آبی (O/A) 0/03، pH برابر 6.

محیط نسبت به یون لیتیم، TBP پروتونه شده (TBP^{H+}) و آن را از دسترس لیتیم خارج می‌کند. در محیط‌های قلیایی با pH بزرگتر از 8، به سبب افزایش غلظت یون‌های هیدروکسید OH⁻ و همچنین کوچک بوده اندازه آن نسبت به مولکول‌های TBP، تمایل بیشتری برای برهمکنش با یون‌های کوچک لیتیم داشته (تشکیل رسوب لیتیم هیدروکسید LiOH) و این امر سبب کاهش میزان چگالی بار مثبت یون لیتیم و در نتیجه کاهش تمایل یون‌های لیتیم برای واکنش با مولکول‌های TBP خواهد شد. نتیجه این امر کاهش میزان استخراج خواهد بود. بنابراین pH برابر 6 به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. این آزمایش نشان داد که مقدار pH بهینه 6 با

$$D = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{D_{Li}}{D_{Mg}} \quad (3)$$

در معادله 1، C_0 غلظت اولیه لیتیم در فاز آبی قبل از انجام فرایند میکرو استخراج، C_{eq} غلظت نهایی یا تعادلی لیتیم در فاز آبی بر حسب $mg \ l^{-1}$ بعد از انجام فرایند میکرو استخراج، و $\%Ex$ میزان درصد استخراج لیتیم می‌باشد. در معادله 2، V_{aq} حجم فاز آبی و V_{org} حجم فاز آلی بر حسب ml می‌باشد. طبق معادله 3، D برای لیتیم و منیزیم ($D_{Mg^{2+}}$ و D_{Li^+}) به ترتیب، مقدارهای نسبت توزیع یون لیتیم و منیزیم می‌باشد.

نتایج و بحث

برای رسیدن به شرایط بهینه استخراج یون لیتیم، سنج‌های مختلف و تاثیرگذار بررسی شدند. از جمله این سنج‌ها می‌توان به pH محلول نمونه در فاز آبی، مقدار مایع یونی، مقدار غلظت لیگاند، نسبت حجم فاز آلی به آبی، غلظت یون مخالف هگزافلوروفسفات و شرایط سانتریفیوژ مانند زمان و سرعت آن اشاره کرد.

بررسی نوع حلال فاز آلی بر میزان استخراج لیتیم

برای بررسی اثر حلال یونی در استخراج مایع-مایع به کمک مایع-های یونی در شرایط بهینه حاصل و در حضور لیگاند، آزمایش‌های میکرو استخراج با دو حلال آلی متداول غیر یونی مانند دی‌کلرومتان و کلروفرم نیز انجام گرفت. طبق نتایج حاصل، در حضور هر دو حلال به عنوان فاز آلی و در حضور مقدار بهینه لیگاند TBP، میزان استخراج کمتر از 37 درصد به دست آمد. بنابراین می‌تواند گفت که لیگاند TBP به تنهایی توانایی استخراج یون لیتیم را ندارد و نوع حلال تشکیل‌دهنده فاز آلی نیز بسیار تاثیرگذار می‌باشد و این‌که سازوکار استخراج به کمک حلال نبوده و به صورت تعویض یون می‌باشد. گفتنی است که بررسی دقیق‌تر و اطلاعات بیشتری مورد نیاز است تا سازوکار استخراج درک شود.

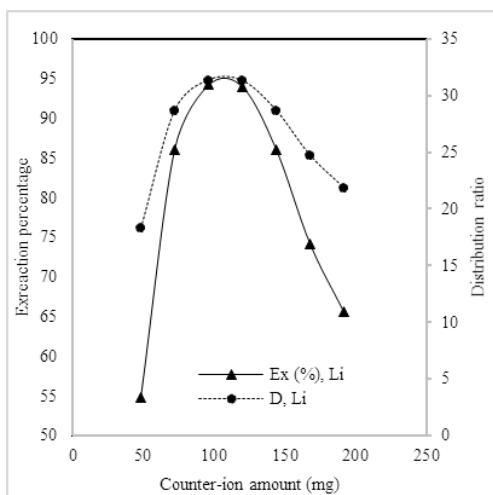
بررسی اثر pH محلول بر میزان استخراج یون لیتیم

اثر pH فاز آبی در محدوده 2 تا 10 بر میزان استخراج و ضریب توزیع یون لیتیم بررسی شد. در هر pH، محلول نمونه با روش استخراج گفته‌شده در تماس با فاز آلی قرار گرفت و بعد از جداسازی فازها، میزان غلظت یون لیتیم اندازه‌گیری و در پایان میزان استخراج محاسبه گردید. همچنین میزان تغییرات ضریب توزیع لیتیم نیز هم‌زمان ارزیابی شد. نتایج در شکل 1 نشان داده شده است. نتایج نشان داد که بیشترین میزان استخراج در محدوده pH خنثی بین 5/5 تا 6/5 به دست می‌آید. در محیط-های اسیدی با pH کمتر از 2، میزان استخراج به کمترین مقدار خود، یعنی به 22/2 درصد کاهش یافت.

دلیل این روند کاهش، رقابت بین یون‌های لیتیم (Li^+) و هیدرونیوم (H_3O^+) برای واکنش با اتم‌های اکسیژن غنی از الکترون موجود در لیگاند TBP می‌باشد که به دلیل بیشتر بودن غلظت یون هیدرونیوم در این

از حالت آبدوست به آبریز، جانشینی آنیون PF_6^- با آنیون کلراید (Cl^-) به عنوان یک گروه ترک‌کننده خوب در ساختار مایع یونی می‌باشد. به همین دلیل غلظت و مقدار یون مخالف هگزافلوروسفات بر روی میزان جداسازی فازها به طور مستقیم و بر روی میزان استخراج آنالیت به صورت غیرمستقیم تأثیرگذار است. به همین دلیل، اثر مقدار این آنیون به شکل نمک جامد آمونیوم هگزافلوروسفات در گستره وزنی 48 تا 192 میلی‌گرم (با نسبت مولی آنیون: مایع یونی 1:0/5، 1:1، 1:2، 1:3) بررسی شد که نتایج در شکل 3 نشان داده شده است. از شکل 3 می‌توان دریافت که در مقدارهای کم و زیاد آنیون مخالف، مقدارهای استخراج و ضریب توزیع لیتمیم حداقل می‌باشد و در مقدار 96 میلی‌گرم از آنیون هگزافلوروسفات، که برابر با نسبت مولی 1:1 از $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]:[\text{PF}_6^-]$ می‌باشد، بیشترین مقدار استخراج به دست آمده است. در مقدارهای کم این آنیون، تمام مایع یونی آبدوست $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$ به مایع یونی آبریز $[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$ نمی‌تواند تبدیل شود و بنابراین جداسازی فازها کامل انجام نخواهد شد. در مقدارهای زیاد یون مخالف، تجمع زیاد آنها در فاز آبی سبب بیشتر شدن چگالی فاز آبی نسبت به فاز آلی شده و در نتیجه در انتهای لوله تعنشین و در عمل جداسازی آن از فاز آلی با مشکل روبرو خواهد شد. روند تغییرات میزان ضریب توزیع لیتمیم نیز همانند تغییرات میزان استخراج آن می‌باشد.

بررسی اثر نسبت فاز آلی به آبی (O/A) بر میزان استخراج لیتمیم
عامل تغلیظ (CF) و همچنین ضریب توزیع D از جمله سنج‌های ارزیابی‌کننده ویژگی‌های یک روش تجزیه‌یابی می‌باشند. یعنی، اگر حجم فاز آلی در قیاس با فاز آبی مساوی و یا بیشتر باشد، در اینصورت یک ویژگی ذاتی روش استخراج، که تغلیظ آنالیت است، فراموش شده است. بنابراین روش استخراجی مناسب است که بتوان با کمترین مقدار فاز آلی، آنالیت را در حجم زیادی از فاز آبی استخراج کرد [11]. علاوه بر این امر، مقدار مناسبی از فاز آلی برای در بر گرفتن تمام آنالیت از فاز آبی



شکل 3. بررسی اثر مقدار یون مخالف هگزافلوروسفات بر میزان استخراج یون لیتمیم، فاز آلی: حاوی 30 درصد از مایع یونی، نسبت حجمی فاز آلی به آبی (O/A) 0/03، میزان pH برابر 6.

برابر 5/58 اغلب دریاچه‌های نمکی حاوی یون لیتمیم و منیزیم، جهت استخراج لیتمیم مساعد خواهد بود [8]. به عبارت دیگر، این روش می‌تواند بدون نیاز به تنظیم pH محیط‌های طبیعی که حاوی یون لیتمیم و اغلب دارای pH خنثی هستند، یون لیتمیم را با بیشترین کارایی استخراج کند.

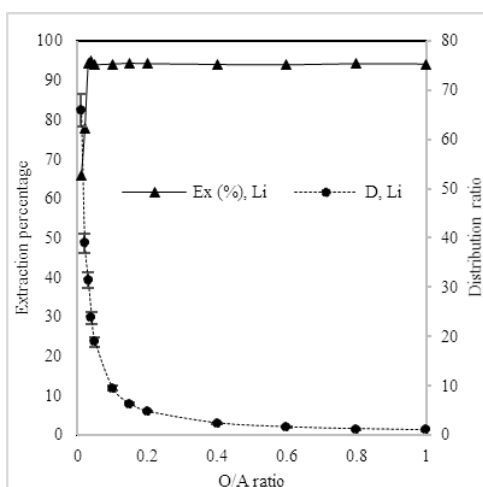
اثر مقدار فاز آلی بر میزان استخراج لیتمیم

فاز آلی مورد استفاده در این روش شامل حلال مایع یونی آبدوست $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$ و لیگاند خالص TBP می‌باشد. بنابراین نسبت این دو جزء در فاز آلی باید بهینه گردد. در ابتدا تأثیر مقدار مایع یونی بر میزان استخراج بررسی شد. شاید تصور شود که مایع یونی تنها نقش حلال یونی و حل‌کننده لیگاند را داشته باشد و به طور مستقیم تأثیری بر میزان استخراج نداشته باشد. به همین منظور تأثیر مقادیر مختلفی از مایع یونی در مقدار ثابتی از فاز آلی با حفظ نسبت 1:1 از فاز آلی/آبی (O/A) در گستره 50-0 درصد بر روی میزان استخراج لیتمیم بررسی شد که نتایج در شکل 2 نشان داده شده است.

با توجه به شکل 2 مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار مایع یونی تا مقدار 30 درصد حجمی در فاز آلی، میزان استخراج لیتمیم به بیشترین مقدار خود یعنی 94/8 درصد می‌رسد و سپس با افزایش بیشتر مایع یونی، میزان درصد استخراج رفته رفته کاهش می‌یابد. روند تغییرات میزان ثابت توزیع لیتمیم بین دو فاز هم روندی مشابه دارد. علت کاهش میزان استخراج لیتمیم با افزایش مقدار مایع یونی اینست که افزایش بیش از حد نیاز مایع یونی سبب رقیق شدن فاز آلی (کاهش غلظت لیگاند) می‌شود که در نتیجه احتمال برخورد و واکنش بین یون لیتمیم و لیگاند در آن کاهش می‌یابد. در نسبت حجمی لیگاند/مایع یونی $(V_{\text{TBP}}/V_{\text{IL}})$ 30 درصد که بهترین بازده استخراج را دارد، مقدار حجمی مایع یونی حدود 3/3 برابر لیگاند می‌باشد. روشن است که در نسبت حجمی صفر درصد، که در آن فاز آلی فقط از لیگاند خالص تشکیل شده و فاقد هر گونه مایعی یونی می‌باشد، کمترین میزان استخراج یعنی 3/4 درصد حاصل شد. این امر نشان می‌دهد که سازوکار استخراج، به کمک حلال معاوضه‌گر می‌باشد. به هر حال، طبق گزارش‌های برخی پژوهشگران، سازوکار معاوضه یون در طی استخراج به کمک حلال‌های یونی اغلب در حلال‌های از جنس مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم اتفاق می‌افتد [31]. همچنان که روشن است، می‌توان گفت که علاوه بر این که TBP در استخراج گزینشی لیتمیم نقش دارد، نقش حلال یونی نیز برجسته است. برای اثبات این ادعا، می‌توان نسبت حجمی 50 درصد را در نظر گرفت که در آن مقدار مایع یونی حدود 2 برابر لیگاند است و در قیاس با نسبت 30 درصد، که مقدار TBP افزایش یافته و مقدار مایع یونی کم است اما میزان استخراج پائین است.

بررسی اثر مقدار یون مخالف PF_6^-

این روش استخراجی، یکی از ویژگی‌ترین روش‌هایی است که در آن خاصیت فاز آلی در طی فرایند استخراج تغییر می‌کند. بدین صورت که در ابتدا از مایع یونی آبدوست $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$ برای به دست آوردن بیشینه میزان استخراج آنالیت از فاز آبی استفاده می‌شود تا اختلاط بین دو فاز کامل انجام شود. این کار سبب می‌شود که سینتیک استخراج سریع و شرایط ترمودینامیکی نیز آسان شود. در انتهای فرایند استخراج نیز با تغییر قطبیت مایع یونی به حالت آبریز $[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$ ، امکان جداسازی فاز آلی از فاز آبی فراهم می‌شود. دلیل تغییر قطبیت مایع یونی



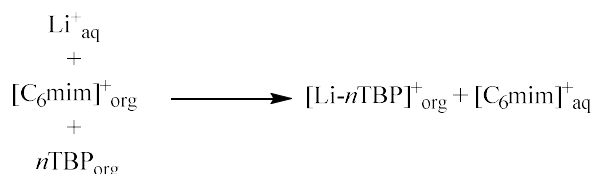
شکل 4. بررسی اثر نسبت فاز آلی/آبی O/A بر میزان استخراج و ضریب توزیع یون لیتیم، فاز آلی دارای 30 درصد از مایع یونی، نسبت حجمی فاز آلی به آبی (O/A) 0/03، pH برابر 6.

بررسی تاثیر کاتیون ایمیدازولیوم بر روی میزان استخراج لیتیم، به فاز آبی یک مایع یونی امتزاج‌پذیر در آب حاوی کاتیون 1-هگزیل-3-متیل-ایمیدازولیوم با آنیونی متفاوت از آنیون مایع یونی اولیه یعنی $[C_6mim][Br]$ (برای جلوگیری از اثر یون مشترک و تاثیر بر روی تعادل استخراج طبق اصل لوشاتلیه)، افزوده شد. فرضیه اینست که اگر افزایش غلظت کاتیون ایمیدازولیوم $[C_6mim]^+$ در فاز آبی منجر به کاهش میزان استخراج یون لیتیم شود، یعنی این‌که مایع یونی بر روی میزان استخراج تاثیرگذار بوده و استخراج از نوع تعویض یونی می‌باشد. به همین منظور، مقدارهای مختلفی از یک مایع یونی دیگر دارای کاتیون $[C_6mim]^+$ یعنی مایع یونی 1-هگزیل-3-متیل‌ایمیدازولیوم بروماید $[C_6mim][Br]$ به فاز آبی افزوده و با ثابت نگه‌داشتن نسبت بهینه O/A (که در فاز آلی، مقدار مایع یونی $[C_6mim][PF_6]$ و لیگاند TBP بهینه می‌باشند)، میزان استخراج محاسبه شد که نتایج در شکل 5 نشان داده شده است.

نتایج شکل 5 نشان می‌دهد که افزایش مقدار کاتیون $[C_6mim]^+$ در فاز آبی، سبب کاهش میزان استخراج یون لیتیم شده است که فرضیه وابستگی سازوکار استخراج به نوع حلال یونی به روش تعویض یونی را تایید می‌کند.

بنابراین بر اساس نتایج حاصل و نظریه مربوطه، سازوکار 1 پیشنهاد می‌گردد:

سازوکار 1:



نیز باید در دسترس باشد. در صورتی‌که مقدار فاز آلی مورد نیاز کمتر از مقدار لازم برای استخراج حداکثری آنالیت طبق بازده استخراج باشد، در این‌صورت استخراج کامل انجام نخواهد شد. بنابراین باید با در نظر گرفتن این موارد، نسبت فاز آلی/آبی بهینه شود. بنابراین یافتن مقدار حجم فاز آلی (O) برای محاسبه عامل تغلیظ ضروری می‌باشد و این سنجه از روی نسبت حجمی فاز آلی به فاز آبی بدست می‌آید. علاوه بر این، باید مشخص گردد که در یک حجم مشخص از فاز آبی (5 میلی‌لیتر)، به چه مقدار فاز آلی نیاز است تا بیشینه میزان استخراج حاصل گردد. به همین دلیل نسبت‌های مختلف دو فاز در گستره 0/01 تا 1 از فاز آلی/آبی (O/A) بررسی شد که نتایج در شکل 4 نمایش داده شده است. با توجه به شکل 4 مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت حجمی فاز آلی به آبی تا مقدار 0/03، روندی افزایشی در میزان استخراج دیده می‌شود. با افزایش بیشتر این نسبت، تغییری در میزان استخراج لیتیم دیده نمی‌شود و به حالت ثابت باقی می‌ماند اما تغییرات میزان ضریب توزیع لیتیم در دو فاز، روندی متفاوت دارد. با افزایش حجم فاز آلی، نسبت O/A در حجم ثابتی از فاز آبی، افزایش می‌یابد. بنابراین طبق معادله 2، نسبت V_{aq}/V_{org} و در نتیجه میزان ثابت توزیع لیتیم D_{Li} کاهش می‌یابد. بهینه‌ترین نسبت حجمی O/A که داری کمترین میزان حجم فاز آلی و بیشترین میزان استخراج است، مقدار 0/03 می‌باشد. البته می‌توان مقدارهای بیشتری را نیز انتخاب کرد اما به خاطر کاهش هزینه تهیه فاز آلی، حجم 150 میکرولیتر یا همان نسبت O/A برابر 0/03 انتخاب شد. بنابراین میزان عامل تغلیظ که از روی نسبت حجمی فاز آبی به آلی در شرایط بیشترین میزان استخراج به-دست می‌آید، برابر با 33/3 می‌باشد.

در شرایط بهینه استخراج یون لیتیم، میزان عامل جداسازی β طبق مقدارهای ضریب توزیع 33/3 برای لیتیم و 0/086 برای یون منیزیم، برابر با 383/2 به‌دست آمد (رابطه 3).

بررسی شرایط سانتریفیوژ

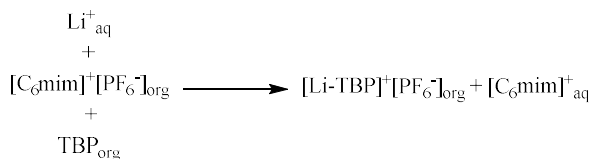
از سانتریفیوژ برای جداسازی بهینه دوفاز استفاده می‌شود. اگر در بهترین شرایط استخراج، جداسازی دوفاز کامل انجام نشود، قطعاً بازده استخراج در کل پائین خواهد بود. به همین منظور، در گستره سرعت 1000 تا 5000 دور بر دقیقه و مدت زمان سانتریفیوژ 1 تا 5 دقیقه، تاثیر فرایند سانتریفیوژ بررسی شد. طبق نتایج به‌دست آمده، در سرعت‌های بیشتر از 4000 دور بر دقیقه و مدت زمان 1 دقیقه، جداسازی دو فاز کامل انجام می‌شود. اما سرعت و زمان‌های کم نمی‌تواند به طو کامل دوفاز را از هم جدا کند. بنابراین سرعت 4000 و زمان 1 دقیقه برای فرایند سانتریفیوژ انتخاب شد.

بررسی سازوکار استخراج لیتیم

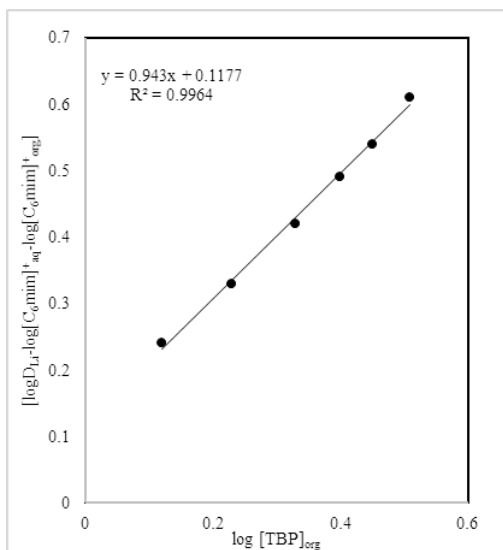
حال که نتایج اولیه نشانگر نقش موثر حلال تشکیل‌دهنده فاز آلی یعنی مایع یونی $[C_6mim][PF_6]$ بر روی استخراج است، و اینکه حلال‌های آلی متداول و یا لیگاند خالص به تنهایی نمی‌تواند لیتیم را به صورت کمی استخراج کند، لازم است تا نوع و چگونگی استخراج لیتیم به کمک مایع‌های یونی بیشتر مطالعه شود. البته این نتایج اولیه با گزارش‌های برخی پژوهشگران درباره تاثیر زیاد مایع‌های یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم $[Rmim]^+$ با یا بدون زنجیره هیدروکربنی R به عنوان عامل کمکی و افزایش دهنده میزان استخراج همخوانی دارد [8 و 31]. بنابراین برای

یونی دارد و جاذبه الکترواستاتیکی قوی بین آنها برقرار می‌شود که در پایان منجر به تشکیل گونه پایدار $[Li.TBP]^+[PF_6]^-$ می‌گردد. دوم، به دلیل زیاد بودن شعاع آنیون PF_6^- ، ممانعت فضایی زیاد آن مانع از برهم‌کنش بیشتر با یون لیتیم می‌گردد که در پایان تنها یک مولکول TBP می‌تواند به آن وصل شود. در نتیجه، سازوکار نهایی پیشنهادی استخراج لیتیم با استفاده از مایع یونی $[C_6mim][PF_6]$ به صورت سازوکار 2 پیشنهاد می‌شود:

سازوکار 2

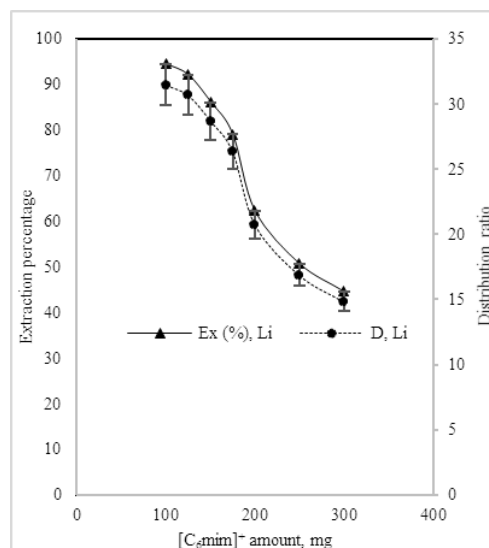


برای بررسی‌های بیشتر و دقیق‌تر بر روی سازوکار استخراج لیتیم، از روش‌های طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی نیز استفاده شد. البته گفتنی است که برای این بررسی، روش انجام میکرو استخراج ISFME به شکل ساده مایع-مایع و با استفاده از مایع یونی آگریز $[C_6mim][PF_6]$ در همان ابتدا استفاده شد.



شکل 6. ارتباط بین $\log D_{Li} + \log [C_6mim]_{org} - \log [C_6mim]_{aq}$ با $\log [TBP]_{org}$ در استخراج یون لیتیم.

به این ترتیب، طبق سازوکار 2، در فاز آبی در ابتدا هیچ اثری از کاتیون $[C_6mim]^+$ وجود ندارد. با انجام بررسی‌های طیف‌سنجی در فاز آبی قبل و بعد از استخراج، نمودار 7 بدست آمد. همان‌طور که در طیف شکل 7 نشان داده شده است، طول موج بیشینه جذبی کاتیون ایمیدازولیوم $[C_6mim]^+$ برابر با 211 نانومتر می‌باشد. طیف 7-الف نشان می‌دهد که قبل از استخراج، جذب محسوسی که



شکل 5. بررسی اثر مقدار کاتیون $[C_6mim]^+$ بر میزان استخراج و ضریب توزیع یون لیتیم، فاز آلی دارای 30 درصد مایع یونی، نسبت حجمی فاز آلی به آبی (O/A) 0/03، pH برابر 6.

بر اساس سازوکار پیشنهادی 1، می‌توان ثابت تعادل شیمیایی واکنش استخراجی (K) و ارتباط آن با دیگر اجزاء درگیر در واکنش را به صورت معادله‌های شیمیایی 4 تا 6 بیان کرد:

$$D = \frac{[Li - nTBP]_{org}^+ \times [C_6mim]_{aq}^+ \times \frac{V_{aq}}{V_{org}}}{Li^+_{aq} \times [C_6mim]_{org}^+ \times [TBP]_{org}^n} \quad (4)$$

$$K = D_{Li} \frac{[C_6mim]_{org}^+}{[C_6mim]_{org}^+ \times [TBP]_{org}^n} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (5)$$

$$\log D_{Li} + \log [C_6mim]_{aq}^+ - \log [C_6mim]_{org}^+ = n \log [TBP]_{org} + \log K \quad (6)$$

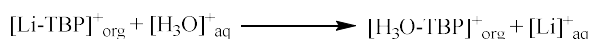
در واکنش تعادلی استخراج، میزان ثابت استخراج K فقط به دمای واکنش استخراج بستگی دارد (طبق معادله آرنیوس). برای تعیین استوکیومتری واکنش استخراج بین لیتیم و لیگاند در حضور مایع یونی، میزان حجم لیگاند TBP موجود در فاز آلی، در گستره بین 40-90 درصد تغییر داده شد. در هر آزمایش برای ثابت‌ماندن حجم کل فاز آلی، از حلال دی‌کلرومتان استفاده شد. نتایج حاصل در شکل 6 که بر اساس تغییرات $\log [TBP]_{org} + \log [C_6mim]_{aq}^+ - \log [C_6mim]_{org}^+$ رسم شده است، نشان می‌دهد که شیب معادله برابر با 0/943 است که می‌تواند به عدد 1 گرد شود و نشان‌گر این‌ست که لیتیم با نسبت استوکیومتری 1:1 با لیگاند TPB تشکیل کمپلکس داده و به شکل $[Li.TBP]^+$ استخراج می‌شود. دلیل این امر می‌تواند اول به خاطر چگالی بار زیاد و اندازه کوچک یون لیتیم تک ظرفیتی باشد یعنی کمپلکس باردار $[Li.TBP]^+$ تمایل شدیدی به برهم‌کنش با آنیون هگزافلوروفسفات مایع

طبق شکل 8، علاوه بر نوارهای 1210 و 1350 cm^{-1} ، لیگاند TBP (طیف 8-الف) دارای نوارهایی در 2956 cm^{-1} (ارتعاش‌های کششی نامتقارن پیوند $-\text{CH}_3$)، 2888 cm^{-1} (ارتعاش کششی متقارن پیوند $-\text{C}-\text{H}$) و 1019 cm^{-1} (ارتعاش‌های کششی نامتقارن پیوند $\text{P}-\text{O}-\text{C}$) می‌باشد که این نوارها برای لیگاند موجود در فاز آلی بعد از استخراج تغییری نکرده است (طیف 8-ب). نوار موجود در 1278 cm^{-1} (طیف شکل 8-الف) مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند $\text{P}=\text{O}$ ، بعد از استخراج به 1250 cm^{-1} (طیف شکل ب) تغییر یافته است که این جابجایی 28 cm^{-1} می‌تواند به دلیل تشکیل پیوند شیمیایی بین لیگاند TBP از سر اکسیژن با یون لیتیم به شکل $\text{Li}-\text{O}-\text{P}$ باشد. همچنین نوارهای موجود در 3088 و 3140 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند $\text{C}-\text{H}$ حلقه آروماتیکی $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ می‌باشد که کاهش یا محو شدن این دو نوار در شکل 8-ب، نشان دهنده کاهش غلظت این کاتیون در فاز آلی (به علت انتقال به فاز آبی) بعد از استخراج یون لیتیم است. بنابراین، بررسی‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تایید کننده تعادل شیمیایی تعویض کاتیون بین یون $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ و Li^+ می‌باشد.

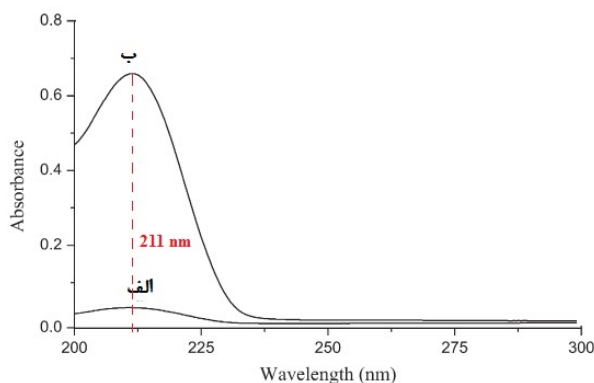
بررسی‌های واجذب یا شویش

در استخراج‌های مبتنی بر فاز مایع، فرایند شویش به دو دلیل کلی قابل توجه است. اول این‌که در بسیاری از اوقات برای کاهش هزینه مواد مصرفی نیاز به فاز آلی استفاده شده می‌باشد (بازیابی فاز آلی). دوم این‌که در بسیاری از سامانه‌های اندازه‌گیری برپایه بر آنالیز فاز آبی، امکان اندازه‌گیری آنالیت فلزی در فاز آلی وجود ندارد و بنابراین فرایند شویش، بازیابی یا واجذب کمک می‌کند تا یون‌های آنالیت از فاز آلی به درون یک شوینده آبی مناسب وارد گردد و سپس آنالیز شود. در اینجا هم یون لیتیم بعد از استخراج به کمک لیگاند وارد فاز مایع یونی می‌شود. معمول‌ترین شوینده‌ها برای انجام عملیات شویش فاز آلی حاوی کاتیون‌های فلزی، اسیدهای معدنی مانند هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید می‌باشد. هیدروکلریک اسید ماتریسی یکسان با محلول تنظیم کننده pH فاز آبی و همچنین آنیون اولیه مایع یونی آبدوست را دارد و مزاحمتی در فرایند استخراج ندارد و نیتریک اسید نیز در دستگاه جذب اتمی حین اندازه‌گیری یون لیتیم بهتر می‌سوزد (به عنوان عامل کمکی اکسنده). بنابراین این دو اسید در غلظت‌های متفاوت بین 0/05 تا 2 مولار به عنوان شوینده جهت شویش یون لیتیم از درون مایع یونی (فاز آلی) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل 9 نشان داده شده است. پیداست که با افزایش غلظت اسیدها، متناسب با آن میزان شویش یون لیتیم از فاز آلی نیز افزایش یافته است. در این فرایند، یون هیدرونیوم اسید (H_3O^+) جایگزین یون Li^+ موجود در فاز آلی می‌شود، و فرایند شویش در سازوکار 3 نشان داده شده است. بنابراین، در غلظت 1 مولار از هر دو اسید، بیشینه میزان بازیابی یون لیتیم حاصل شده است. البته توانایی نیتریک اسید حدودا 3 تا 4 درصد بیشتر از هیدروکلریک اسید برای فرایند شویش است که می‌تواند به دلیل شرایط خوب عملکرد شعله دستگاه جذب اتمی باشد. در کل می‌توان حدود 93/5 تا 98/3 از یون لیتیم را از فاز آلی بازیابی کرد.

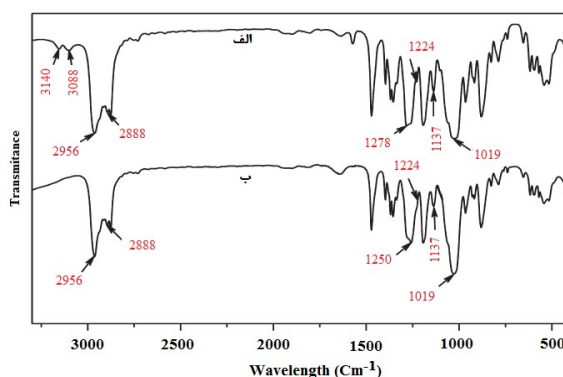
سازوکار 3



نشان دهنده حضور این کاتیون باشد، وجود ندارد اما در شکل 7-ب حضور کاتیون $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ تایید می‌شود و همچنین نشان می‌دهد که غلظت کاتیون ایمیدازولیوم $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ مایع یونی استفاده‌شده به عنوان فاز آلی، $[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$ ، در فاز آبی افزایش یافته است که می‌توان سازوکار 2 را برای توجیه افزایش میزان جذب به‌کار برد. همچنین، سازوکار استخراج یون لیتیم به کمک لیگاند TBP و مایع یونی $[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$ با روش طیف‌بینی زیر قرمز تبدیل فوریه بررسی شد. هدف از به‌کار بردن این روش، بررسی برهم‌کنش و تشکیل پیوند شیمیایی بین لیگاند و یون لیتیم $(\text{Li}-\text{O}(-\text{TBP}))$ و همچنین بررسی تغییرات کمی غلظت کاتیون $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ در فاز آلی می‌باشد. طیف زیرقرمز فاز آلی قبل و بعد از انجام عملیات استخراج در شکل 8 نشان داده شده است. نوارهای موجود در 1210 و 1350 cm^{-1} متعلق به ارتعاش‌های کششی پیوند دوگانه $\text{P}=\text{O}$ موجود در لیگاند TBP می‌باشد [32]. همچنین واکنش‌های شیمیایی بین پیوند $\text{P}=\text{O}$ در لیگاند TBP با یون‌های فلزی منجر به جابجایی ارتعاش‌های کششی پیوند $\text{P}=\text{O}$ از عدد 1282 cm^{-1} به سمت اعداد موجی کمتر می‌شود [33].



شکل 7. طیف‌های جذبی طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی فاز آبی الف: قبل از استخراج لیتیم و ب: بعد از استخراج لیتیم.



شکل 8. طیف‌های زیرقرمز فاز آلی قبل و بعد از استخراج. الف: فاز آلی شامل $\text{TBP}+[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$ قبل از استخراج ب: فاز آلی شامل $\text{TBP}+[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$ بعد از استخراج.

طبق معادله 6، میزان K را می‌توان از روی عرض از مبدا منحنی $\log[TBP]_{org}$ بر حسب $\log D_i + \log[C_6mim]_{aq}^+ - \log[C_6mim]_{org}^+$ محاسبه کرد. همچنین، دیگر سنجه ترمودینامیکی یعنی میزان تغییرات آنتروپی (ΔS°) را در یک دمای مشخص، طبق معادله 9 محاسبه کرد:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (9)$$

مقدار بدست آمده برای سنجه‌های ترمودینامیکی در جدول 1 آمده است.

طبق اطلاعات جدول 1، مقدار عددی منفی برای آنتالپی نشان دهنده این است که واکنش استخراجی یون لیتمیم با استفاده از سامانه استخراجی گفته شده، گرمازا است. منفی بودن مقدار انرژی آزاد گیبس هم نشان دهنده خودبخودی بودن ذاتی واکنش استخراجی یون لیتمیم با استفاده از فاز آلی و همچنین انعطاف‌پذیر بودن فرایند استخراجی به دلیل منفی بودن مقدار این انرژی در تمامی محدوده دمایی بررسی شده می‌باشد. مقدار منفی تغییرات آنتروپی واکنش هم نشان‌دهنده این است که واکنش استخراجی به سمت نظم بیشتر پیش می‌رود که با توجه به سازوکار واکنش، کاملاً منطقی است.

بررسی ارقام شایستگی روش

برای توصیف ویژگی‌ها و مخصوصاً کارایی یک روش تجزیه‌ایی، اغلب یک دسته سنجه بیان می‌شود که شامل حد تشخیص کمی (LOD)، حد تشخیص کیفی (LOQ)، عامل تغلیظ (CF) و عامل غنی‌سازی (EF)، دقت روش (RSD) و گستره خطی روش (LDR) می‌باشد. این سنجه‌ها در مجموع نشان‌دهنده توانایی عملکرد روش می‌باشند و در جدول 2 مقدارهای بدست آمده آمده است. حد تشخیص کمی عبارتست از کمترین غلظتی از نمونه که با دقت و صحت بالایی قابل تشخیص توسط روش می‌باشد و با استفاده از رابطه $3S_b/m$ که در آن S_b نشان‌دهنده میزان انحراف استاندارد نمونه‌های شاهد با هفت بار تکرار و m نشان دهنده شیب منحنی کالیبراسیون بعد از فرایند استخراج می‌باشد. حد کیفی روش همانند حد کمی روش مفهوم یکسانی داشته و مقداری را نشان می‌دهد که

جدول 1. سنجه‌های ترمودینامیکی برای استخراج یون لیتمیم با استفاده

لیگاند TBP و مایع یونی $[C_6mim][PF_6]$

سنجه	$\log K$	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
مقدار	0/13	-9/19	-0/75	-27/85

جدول 2. ارقام شایستگی روش ISFME در استخراج یون لیتمیم

سنجه	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g l}^{-1}$)	CF ($\mu\text{g l}^{-1}$)	EF ($\mu\text{g l}^{-1}$)	RSD (%)	LDR ($\mu\text{g l}^{-1}$)
مقدار	5/4	18/0	33/3	30/0	2/2	-0/0

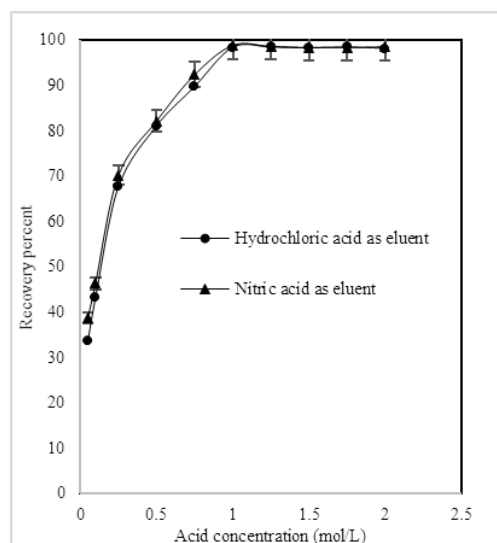
15/500

بررسی تاثیر دما بر میزان استخراج لیتمیم

برای تعیین سنجه‌های ترمودینامیکی و مطالعه تاثیر دما بر میزان استخراج لیتمیم، به کمک حمام آب گرم در محدوده دمایی 25 تا 70 درجه سانتی‌گراد، آزمایش‌های میکرو استخراج انجام شد. هدف این است که به کمک رابطه وانت-هوف (معادله 7) و دیگر سنجه‌های ترمودینامیکی، تغییرات میزان استخراج، با تغییر در میزان آنتالپی (ΔH°) واکنش استخراجی مورد بررسی قرار گیرد.

$$\log K = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303R T} + C \quad (7)$$

در معادله 7، R ثابت جهانی گازها و C یک عدد ثابت است و در دماهای مختلف یکسان در نظر گرفته می‌شود. اگر در دماهای مختلف، میزان ثابت تعادل واکنش استخراج (K) یونی لیتمیم اندازه‌گیری شود، نموداری بر حسب $\log K$ نسبت به $1/T$ بر حسب سانتی‌گراد به دست خواهد آمد. معادله این نمودار که به شکل یک خط راست است



شکل 9. شویش یون لیتمیم از درون فاز آلی حاوی مایع یونی و لیگاند TBP در حضور اسیدهای معدنی مختلف با غلظت‌های متفاوت، حجم هر اسید 5 میلی‌لیتر.

دارای شیبی برابر 0/43 خواهد بود که برابر با عبارت $-\frac{\Delta H^\circ}{2.303R}$

می‌باشد. بنابراین به دلیل این که مقدار منفی برای آنتالپی (ΔH°)، $-9/19 \text{ kJ mol}^{-1}$ به دست آمده است، فرایند استخراج گرمازا می‌باشد (شکل 10). دیگر سنجه ترمودینامیکی یعنی میزان تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، طبق معادله 8 محاسبه می‌شود:

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log K \quad (8)$$

بازار می‌باشند. نتایج حاصله در جدول 3 آورده شده است. داده‌های این جدول نشان می‌دهد که با بیشتر بودن غلظت یون منیزیم، میزان بازیابی یا استخراج لیتیم کاهش می‌یابد. البته، تحت تاثیر قرار گرفتن استخراج لیتیم توسط منیزیم، به نسبت مشخص از این دو یون می‌باشد. طبق نتایج، برای نمونه حقیقی آب معدنی، چون منیزیم قابل توجهی وجود ندارد، استخراج لیتیم با بازده بالایی انجام شده است. برای نمونه آب لوله‌کشی شهر، هنگامی که نسبت غلظتی یون منیزیم/یون لیتیم افزایش پیدا می‌کند، استخراج لیتیم کاهش پیدا کرده است. مثلاً زمانی که این نسبت عددی، 30 باشد نسبت به زمانی که 15 یا 1/5 باشد (در نسبت‌های مختلف یون لیتیم افزوده شده)، لیتیم کمتری استخراج می‌شود. در نمونه آب چاه، به علت بیشتر بودن غلظت یون منیزیم (به دلیل داشتن سختی زیاد طبیعی آب) نسبت غلظتی منیزیم به لیتیم عددی بین 28 تا 560 می‌باشد، و مقدارهای بازیابی گویای تاثیر کاهشی میزان استخراج لیتیم است. بنابراین می‌توان گفت که روش ISFME برای استخراج لیتیم تا نسبت‌های غلظتی منیزیم/لیتیم 30 تحت تاثیر حضور منیزیم قرار ندارد، و اگر این نسبت بزرگتر شود، حضور منیزیم مانع از استخراج یون لیتیم می‌شود. به عبارت دیگر، اگر در نمونه‌های حقیقی حاوی یون منیزیم، غلظت یون منیزیم کمتر یا تا 30 برابر لیتیم باشد، این روش می‌تواند با توانایی منحصر به فردی، لیتیم را با بازده بالا استخراج کند.

ارزیابی کارایی روش در استخراج لیتیم

برای ارزیابی کلی روش ISFME در استخراج لیتیم، این روش با دیگر روش‌ها و کارهای انجام‌شده مقایسه شده است (جدول 4) [8، 34-38]. در بیشتر کارهای انجام شده، ارقام شایستگی به طور کلی گزارش نشده و فقط شرایط بهینه استخراج و سازوکار آن تشریح شده بود. اغلب روش‌های استخراجی به‌کاررفته از نوع استخراج حلالی بود و از لیگندهای مختلفی (بیشتر بر پایه فسفر) نیز استفاده شده است. در بیشتر موارد، در pH محدوده خنثی (5-6) بیشترین میزان استخراج به‌دست آمده است و البته در برخی کارها نیز pHهای اسیدی و یا بازی به عنوان شرایط بهینه استخراج گزارش شده‌اند. میزان کمی استخراج روش ISFME قابل مقایسه و در بسیاری از موارد بیشتر از کارهای گزارش شده است. برتری اصلی این روش، در واقع توانایی استخراج لیتیم در حضور مقدارهای بالای غلظت یون منیزیم و در شرایط pH خنثی شبیه به

از نظر عددی بزرگتر از حد کمی بوده و به کمک رابطه $10S_p/m$ محاسبه می‌گردد. عامل تغلیظ سنج‌های است که نشان‌دهنده میزان افزایش غلظت آنالیت قبل و بعد از انجام فرایند استخراج می‌باشد. قطعاً هر چقدر روش بتواند مقدارهایی کمتر از حد تشخیص دستگاه (مانند جذب اتمی و غیره) را بعد از افزایش غلظت با انجام عملیات تغلیظ، تشخیص دهد، کارایی و کاربرد آن روش افزایش خواهد یافت و این سنج طبق رابطه $CF = V_{org}/V_{aq}$ محاسبه می‌شود. عامل غنی‌سازی با توجه به غلظت آنالیت (لیتیم) بعد و قبل از استخراج محاسبه می‌شود. دقت روش عبارتست از میزان تکرارپذیری نتایج نسبت به همدیگر که با یک روش و در شرایط یکسان به‌دست آمده باشند. این سنج می‌تواند به صورت‌های مختلفی مانند انحراف استاندارد مطلق (S)، ضریب تغییرات (CV) و انحراف استاندارد نسبی (RSD) بیان شود که معمول‌ترین راه بیان آن در گزارش‌های علمی RSD است که بر حسب واحد درصد یا ppt بیان می‌شود. هر چقدر این مقدار، عددی کوچکتر و به صفر نزدیکتر باشد، یعنی دقت روش به‌کاررفته بیشتر است. گستره خطی روش، سنج‌های است که محدوده غلظتی را مشخص می‌کند که در این محدوده ارتباط بین جذب (نشانه دستگاه اندازه‌گیری) و غلظت خطی بوده و از قانون بیر-لامبرت تبعیت می‌کند. تبعیت از این قانون منجر به اندازه‌گیری‌های صحیح غلظت از روی مقدارهای نشانک دستگاه می‌شود.

بررسی کارایی روش در استخراج یون لیتیم در نمونه‌های حقیقی

از آنجایی که در اغلب منابع طبیعی حاوی یون لیتیم مانند اغلب دریاچه‌های آب شور، یون‌های مختلفی همچون منیزیم در غلظت نسبتاً بالایی وجود دارد، بنابراین بسیار اهمیت دارد که روش مورد استفاده بتواند لیتیم را با بازده بالایی استخراج کند و به عبارتی دیگر، حضور مقدارهای مختلفی از منیزیم به دلیل داشتن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مشابه با لیتیم، نباید بر روی میزان کارایی روش ISFME برای استخراج لیتیم تاثیر بگذارد. به همین منظور، چندین نمونه حقیقی شامل مقدارهای مختلفی از لیتیم و منیزیم در شرایط بهینه گفته‌شده آزمایش شدند. از روش افزایش استاندارد برای بررسی صحت روش استفاده شده است. همچنین میزان غلظت یون منیزیم موجود در هر نمونه با کمک دستگاه فلیم‌فتومتر انجام شد. نمونه‌های حقیقی شامل آب لوله‌کشی شهر بروجرد، آب چاه دانشگاه (آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی) و یک نمونه آب معدنی موجود در

جدول 3. بررسی کارایی روش ISFME در استخراج یون لیتیم در نمونه‌های حقیقی حاوی یون منیزیم

نوع نمونه	مقدار لیتیم محتوی ($\mu\text{g l}^{-1}$)	مقدار منیزیم محتوی ($\mu\text{g l}^{-1}$)	مقدار لیتیم افزوده شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	مقدار لیتیم موجود ($\mu\text{g l}^{-1}$)	میزان درصد بازیابی لیتیم (%)
آب لوله‌کشی	-	1500	50	49/0 ± 4/9	98/8
	-	-	100	100/2 ± 4/1	100/4
	-	-	1000	985/1 ± 5/8	98/5
آب چاه	2400	28000	50	18/2 ± 5/0	37/0
	-	-	100	48/0 ± 2/8	48/2
	-	-	1000	990/1 ± 1/3	99/1
آب معدنی	-	-	50	48/0 ± 4/9	96/8
	-	-	100	101/1 ± 3/6	101/3
	-	-	1000	1010/1 ± 5/3	101/0

جدول 4. مقایسه توانایی روش ISFME در استخراج یون لیتیم با سایر روش‌ها

شماره مرجع	میزان استخراج (%)	حد تشخیص ($\mu\text{g l}^{-1}$)	نوع لیگاند	pH بهینه	نوع روش
34	75	-	Bis(2-ethylhexyl) phosphate	1/5	استخراج حلالی
35	98	0/74	2,2-Pyridine 2,6-diyl bis(nitrilo (E)-methylidene	8	استخراج فاز جامد
8	92	-	Tri butyl phosphate	5/6	استخراج حلالی
36	83	-	Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid	5	استخراج حلالی
37	-	-	3-Benzoyl-1,1,1-trifluoroacetone	11/24	استخراج حلالی
38	-	-	2,2'-Binaphthyl-diyl-17-crown-5	6	استخراج مایع-مایع
کار حاضر	95	5/4	Tri butyl phosphate	6	میکرو استخراج مایعی تشکیل حلال درجا

- Thermochim. Acta 605 (2015) 63.
- B. Swain, Sep. Purif. Technol. 172 (2017) 388.
 - S. Zandevakili, M. Ranjbar, M. Ehteshamzadeh, Hydrometallurgy 149 (2014) 148.
 - G. He, L.Y. Zhang, D.L. Zhou, Y.W. Zou, F.H. Wang, Ionics 21 (2015) 2219.
 - N. Um, T. Hirato, Hydrometallurgy 146 (2014) 142.
 - C. Shi, Y. Jing, Y. Jia, J. Mol. Liq. 215 (2016) 640.
 - V.I. Kuzmin, N.V. Gudkova, Solvent Extr. Ion Exch. 33 (2015) 183.
 - J.L. Li, H.F. Zhu, M. Wang, L.J. Shi, Y.J. Zhao, H.T. Zhang, F. Ge, W.Q. Kang, J. Gao, Chin. J. Inorg. Chem. 30 (2014) 2389.
 - M. Hosseini, N. Dalai, A. Karimi, Turk. J. Chem. 34 (2010) 805.
 - S.M. Sorouraddin, M.A. Farajzadeh, H. Dastoori, Talanta 208 (2020) 120485.
 - J. Werner, Talanta 182 (2018) 69.
 - M. Mirzaei, M. Behzadi, N. Mahmoud-Abadia, A. Beizaei, J. Hazard. Mater. 186 (2011) 1739.
 - W. Ali-Khan, M. Balal-Arain, Y. Yamini, N. Shah, T. GulKazi, S. Pedersen-Bjerggaard, M. Tajik, J. Pharm. Anal. 10 (2020) 109.
 - S.M. Sorouraddin, M.A. Farajzadeh, T. Okhravi, J. Food Compos. Anal. 93 (2020) 103590.
 - U. Alshana, M. Hassan, M. Al-Nidawi, E. Yilmaz, M. Soylak, TrAc, Trends Anal. Chem. 131 (2020) 116025.
 - M. Hosseini, A. Naderi, Z. Fazli, Iran. J. Anal. Chem. 7 (2020) 1.
 - M. Baghdadi, F. Shemirani, Anal. Chim. Acta 634 (2009) 186.

pH دریاچه‌های طبیعی حاوی این دو یون می‌باشد که نشان‌دهنده سادگی این روش و عدم نیاز به آماده‌سازی محلول‌های حقیقی قبل از عملیات استخراج دارد.

نتیجه گیری

در این کار، برای اولین بار از روش استخراجی ساده و موثر میکرو استخراج تشکیل حلال درجا برای استخراج گزینشی یون لیتیم از محلول حاوی غلظت بالایی از یون منیزیم استفاده شد. در این سامانه، فاز آلی مورد استفاده شامل دو جزء مایع یونی 1-هگزیل-3-متیل‌ایمیدازولیوم هگزافلوروفسفات $[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$ و لیگاند نرمال-تری‌بوتیل‌فسفات می‌باشد. سازوکار استخراج لیتیم به کمک روش‌های طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی و طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه بررسی و مشخص شد که استخراج به صورت تعویض کاتیونی Li^+ در فاز آبی با کاتیون $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ در فاز آلی به کمک لیگاند TBP انجام می‌شود و هم مایع یونی و هم لیگاند نقش قابل توجهی در استخراج لیتیم دارند. سنج‌های ترمودینامیکی شامل مقدارهای آنتالپی تشکیل، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس اندازه‌گیری شد و مقدارها نشان داد که سازوکار استخراج لیتیم به صورت خودبخودی و گرمازا است. همچنین، فرایند بازیابی لیتیم استخراج شده به درون فاز آلی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که فاز آلی به راحتی به کمک اسیدهای متداول مانند نیتریک اسید قابل بازیابی برای استفاده مجدد می‌باشد. این بررسی پیشنهاد می‌کند که مایع‌های یونی دارای توانایی خوبی برای جایگزین شدن با حلال‌های آلی متداول و سمی در استخراج مایع-مایع برای استخراج یون لیتیم دارد.

مراجع

- G. Zante, D. Trebouet, M. Boltoeva, Appl. Geochem. 123 (2020) 104783.
- A.H. Hamzaoui, B. Jamoussi, A. Mnif, Hydrometallurgy 90 (2008) 1.
- L.I. Barbosa, J.A. Gonzalez, M.D. Ruiz,



- 30) B. El-Eswed, M. Sunjuk, Y.S. Al-Degs, A. Shtaiwi, *Sep. Sci. Technol.* 49 (2014) 1342.
- 31) D.R. Raut, P.K. Mohapatra, *Sep. Sci. Technol.* 50 (2015) 380.
- 32) D.H. Fatmehsari, D. Darvishi, S. Etemadi, A.R.E. Hollagh, E.K. Alamdari, A.A. Salardini, *Hydrometallurgy* 98 (2009) 143.
- 33) S.F. Shen, Z.D. Chang, J. Liu, X.H. Sun, X. Hu, H.Z. Liu, *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 216.
- 34) P. Waengwan, T. Eksangsri, *Sustainability* 12 (2020) 7179.
- 35) M. Payehghadr, E. Dehghan-Chenari, M. Taghdiri, *NSMSI* 37 (2018) 161.
- 36) G. Zante, D. Trebouet, M. Boltoeva, *Appl. Geochem.* 123 (2020) 104783.
- 37) A. Masmoudia, G. Zantea, D. Trebouet, R. Barillon, M. Boltoeva, *Sep. Purif. Technol.* 255 (2021) 117653.
- 38) X.L. Sun, W. Zhou, L. Gu, D. Qiu, D.H. Ren, Z.G. Gu, Z. Li, *J. Nucl. Sci. Technol.* 52 (2015) 332.
- 20) M.R. Jamali, B. Soleimani, R. Rahnama, S.H. Rahimi, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S321.
- 21) M. Hosseini, *Iran. J. Anal. Chem.* 7 (2020) 41.
- 22) M. Hosseini, N. Dalali, *Sep. Sci. Technol.* 49 (2014) 1889.
- 23) M.Hosseini, N. Dalali, S. Moghadasifar, *J. Anal. Chem.* 69 (2014) 1141.
- 24) M. Matsumiya, Y. Kikuchi, T. Yamada, S. Kawakami, *Sep. Purif. Technol.* 130 (2014) 91.
- 25) K. Larsson, K. Binnemans, *Green Chem.* 16 (2014) 4594.
- 26) M. Hosseini, N. Dalali, S. Mohammadnejad, *J. Chin. Chem. Soc.* 59 (2012) 872.
- 27) L.Y. Yuan, M. Sun, X.H. Liao, Y.L. Zhao, Z.F. Chai, W.Q. Shi, *Sci. China: Chem.* 57 (2014) 1432.
- 28) C.L. Shi, D.P. Duan, Y.Z. Jia, Y. Jing, *J. Mol. Liq.* 200 (2014) 191.
- 29) C.L. Shi, Y. Jing, J. Xiao, F.L. Qiu, Y.Z. Jia, *CIESC J.* 66 (2015) 265.