

Solid-liquid Extraction of phosphate ion using krypto fix 2.2.1 B polymer

د. منير عبدالعالي عباس الدعيمي
جامعة كربلاء – كلية العلوم – قسم الكيمياء

الخلاصة :

تم استخدام الانتقائية العالية لبوليمر الكريبتانند (PC 2.2.1) في استخلاص ايونات الفوسفات (PO_4^{3-}) من المحاليل الحامضية و القاعدية و المتعادلة ودراسة تأثير كل من الزمن وتركيز الايثانول على عملية الاستخلاص. وجد ان ايونات الفوسفات (PO_4^{3-}) تستخلص على شكل معقد الترابط الايوني $(H_3O^+)_3LPO_4^{-3}$ وبالنسبة المولية 1:1 من محلول الوسط الحامضي وبنسبة استخلاص عالية تصل الى 97 % . كذلك استخلصت ايونات الفوسفات من الوسط المتعادل لملاح كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم ووجد ان افضل استخلاص للفوسفات يتم عندما يكون تركيز كلوريد الصوديوم في الطور المائي 0.01 M وبنسبة استخلاص تصل الى 86 % . اما من الوسط القاعدي فقد تم استخلاص الفوسفات على شكل معقد الترابط الايوني $(M^+)_3LPO_4^{-3}$ وبنسبة مولية 1:1 وبنسبة استخلاص تصل الى 84 % عندما يكون تركيز هيدروكسيد الصوديوم في الطور المائي 0.01 M . من خلال دراسة تأثير الزمن على نسبة التوزيع لايونات الفوسفات بين الطورين الملئي و العضوي وجد ان المعقد المتكون في الطور العضوي يصل الى حالة الاتزان عند زمن مقداره 20 دقيقة . وكما تم دراسة تأثير نسبة الايثانول في الطور الملئي على النسبة المئوية للاستخلاص وعلى نسبة التوزيع لايونات الفوسفات بين الطورين العضوي و المائي وجد ان افضل استخلاص يتم عند نسبة ايثانول مقدارها 20 % V/V . وتم دراسة ثرموديناميكية الاستخلاص ووجد ان عملية الاستخلاص من النوع الماص للحرارة وهي عملية تلقائية .

Abstract :

This paper describe the high selectivity of krypto fix 2.2.1 B polymer to extracted phosphate ion from acid ,base and neutral solutions .And study the effect of time ,PH solution and ethanol-water ratio on the selectivity of an extraction of phosphate ion .From acid solution phosphate ion will be extracted by krypto fix 2.2.1 B polymer (PC 2.2.1) resin as association complex $(H_3O^+)_3LPO_4^{-3}$,with mole ratio 1:1 .The highest molar distribution coefficient and percent of extraction reached to 97% were obtained at 2.00 M sulfuric acid solution .From neutral solution phosphate ion will be extracted by PC 2.2.1 resin as association complex $(M^+)_3LPO_4^{-3}$, with mole ratio 1:1 .The highest molar distribution coefficient and percent of extraction reached to 86% were obtained at 0.01 M sodium chloride solution .From base solution phosphate ion extracted by PC 2.2.1 resin as association complex $(M^+)_3LPO_4^{-3}$, with mole ratio 1:1 .The highest molar distribution coefficient and percent of extraction reached to 84% were obtained at 0.01 M sodium hydroxide solution .The sorption rate of phosphate ion by PC 2.2.1 resin was studied as a function of shaking time ,results obtained revealed that the extraction processes was reached to equilibrium at 20 Min .The effect of ethanol concentration of the aqueous phase for the extraction of phosphate ion by PC 2.2.1 resin has been evaluated .It was found to be that 20% V/V ethanol concentration was the better for its extraction .The thermodynamic factors of extraction were evaluated that the extraction process was endothermic and the process was speontenous .

المقدمة :

استطاع العالم pedrson في عام 1969 من تحضير الايثرات التاجية⁽¹⁾ Crown ether وبعد عرض نتائج pedrson قام Lenh بتحضير مركبات ثنائية الحلقات اطلق عليها اسم⁽²⁾ الكريبتانندات وهي مركبات قفصية الشكل وتتفاعل هذه المركبات مع الايونات الموجبة عن طريق التأثير القفصي (Cage-interaction)⁽³⁻⁵⁾ عن الايثرات التاجية احادية الحلقة بانها ذات انتقائية عالية لتكوين معقدات اكثر استقرارية مع ايونات الفلزات القلوية و القلوية الترابية بالاضافة الى ذلك لها قابلية عالية على تكوين معقدات مع ايونات الفلزات الانتقالية

كذلك لها خواص مميزة و تشمل القابلية على جعل الفلزات القلوية تذوب في المذيبات العضوية وبضمنها المذيبات البروتية وقابليتها على تكوين معقدات متضمنة ايونات سالبة للفلزات القلوية .

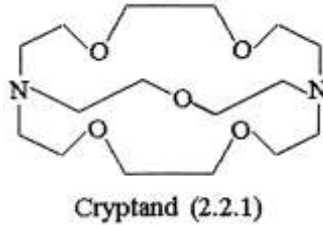
ان ثوابت الاستقرار⁽⁶⁾ لهذه المعقدات تعتمد بصورة كبيرة على مدى توافق حجم الايون الفلزي مع حجم فجوة اللانجنا . ومنذ عام 1969 لم يقتصر عمل⁽⁷⁾ Lenh وجماعته على تحضير الاجنات عيانية ثنائية الحلقة (الكريبتاندات) فقط بل شمل دراسة خواصها من النواحي التحليلية وخاصة بالاستخلاص و الفيزيائية وخاصة من خلال دراسة ثرموديناميكية عملية الاستخلاص.

تكون هذه المركبات معقدات تسمى (Cryptates)⁽⁸⁾ مع ايونات الفلزات حيث يحتل الايون الفلزي الفجوة المركزية لمركب الكريبتاند ويكون محاطاً من ثلاثة ابعاد من قبل اللانجنا التي تحتوي على ذرات اوكسجين وذرات نيتروجين والتي ترتبط بالايون الموجب حيث ان الايون الموجب يكون معزولاً عن الاصناف الخارجية اذا كان حجمه متوافقاً مع او اصغر من حجم فجوة الكريبتاند .

ان فجوة الكريبتاند هي الفة للماء (hydrophilic) وتتناسق مع الايون الموجب وان مجاميع (-CH₂) الطاردة للماء الفة للدهون (Lipophilic) تشكل غلظاً خارجياً وتجعل الكريبتاندات ومعقداتها ذائبة تماماً في المذيبات العضوية . ولهذا فان الكريبتاند هو ايثر ثلاثي الابعاد وله فجوة الفة للماء وله حلقة من مجاميع (-CH₂) الطاردة للماء .

ان الكريبتاندات^(9,10) ذات اهمية تحليلية كبيرة حيث ان معقداتها مع ايونات القلوية والقلوية الترابية والتي تعرف ب(Cryptates) هي اكثر استقراراً من معقدات اللانجنا الاحادية الحلقة مثلاً الاثيرات التاجية .

ان اصل المصطلح (Cryptands) او (Cryptates) هي كلمة اغريقية ومعناها (hide) في الانكليزية . ومن الكريبتاندات ذات الاهمية التحليلية والمتوفرة تجارياً هي الكريبتاندات 2.1.1, 2.2.1, 2.2.2 كما في الشكل (1)



الشكل (1) يبين شكل (2.2.1) Cryptand

Experimental part :

- 1-Single beam UV-Visible Spectrophotometer LKB 4050-012.
- 2-Digital PH Meter, Kink. U.K.
- 3-Shaker, Wrist action, Burrell Coporation, PA. U.S.A.
- 4-Digital balance, Stanton .461AN.
- 5-Shaker Bath, SB-16, England .

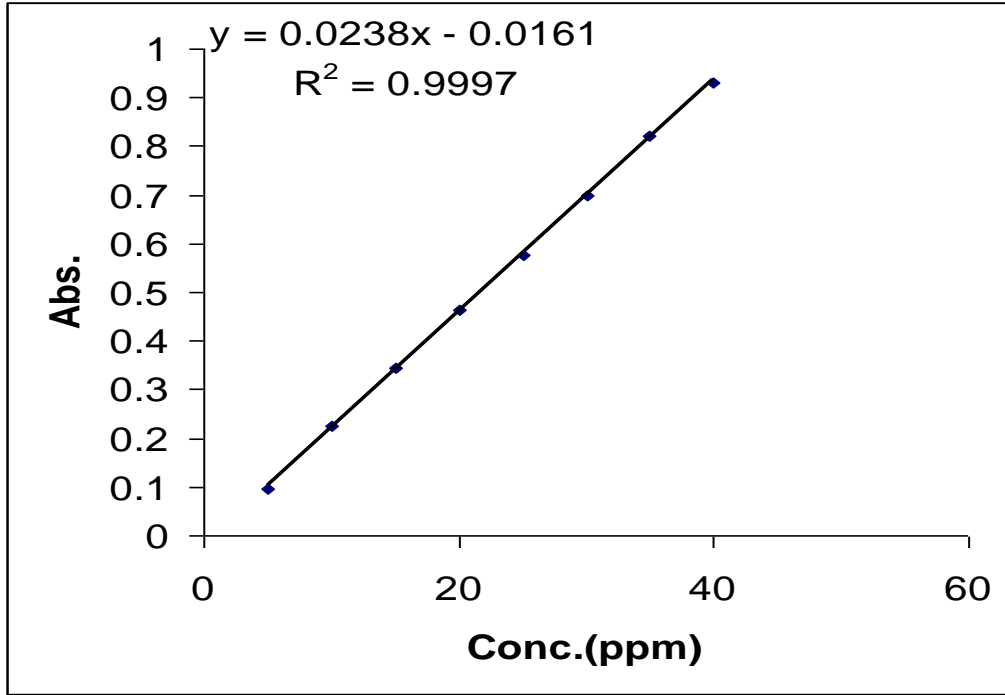
المواد المستخدمة :

تم استخدام مواد عالية النقاوة والتي شملت (KOH , NaOH , HNO₃ , HCl , NaH₂PO₄ , KCl , NaCl , ethanol , krypto fix 2.2.1B Polymer)

طريقة العمل:

تم استخلاص 200 µg من ايونات الفوسفات من الطور المائي لمحاليل الحوامض (حامض لهيدروكلوريك , حامض الكبريتيك و حامض النتريك) والمحاليل القاعدية (KOH , NaOH) والمحاليل المتعادلة (كلوريدات العناصر القلوية) بواسطة استخدام (0.2 gm) من بوليمر الكريبتاند الصلب المشبع بالماء (Swelled PC 2.2.1) كطور عضوي صلب وبعد الرج لمدة 30 دقيقة تم فصل الطبقتين بواسطة الترشيح وبعد حساب تركيز الفوسفات المتبقي في الطبقة المائية بواسطة استخدام جهاز⁽¹¹⁾ Single beam UV-Visible Spectrophotometer حيث يتم قراءة الامتصاص عند الطول الموجي (400 nm) ومن قراءة الامتصاص يتم معرفة تركيز الفوسفات المتبقي في الطور المائي بعد الرجوع الى منحني المعايرة المعد مسبقاً والموضح في الشكل (2) . كما تم حساب تركيز الفوسفات في الطور العضوي الصلب بالاعتماد على مبدأ الانتزاع (Stripping) حيث يتم رج الطور العضوي الصلب الذي يحتوي على الفوسفات مع بوليمر الكريبتاند مع الماء المقطر لعدة دفعات . 5 دفعات كل دفعة (20 ml) ولمدة 15 دقيقة . لكل دفعة . ومن ثم حساب تركيز الفوسفات والتركيز الكلي للفوسفات الذي تم تقديره بهذه العملية مضافاً اليه تركيز الفوسفات الذي تم تقديره في الطبقة المائية يساوي تقريباً تركيز الفوسفات الكلي .

وبعد معرفة تركيز الفوسفات في الطور المائي والطور العضوي بعد عمليات الاستخلاص يتم إيجاد قيم Kd معامل التوزيع و E% النسبة المئوية للاستخلاص .



شكل(2): منحنى المعايرة لتقدير الفوسفات بالطريقة اللونية .

النتائج والمناقشة :

تم دراسة استخلاص ايونات الفوسفات بواسطة بوليمر الكريبتاند الصلب المشبع بالماء (Swelled PC 2.2.1) من اوساط مختلفة المحاليل (حامض الهيدروكلوريك , حامض الكبريتيك و حامض النتريك) و المحاليل القاعدية (هيدروكسيدات العناصر القلوية) و المحاليل المتعادلة (كلوريدات العناصر القلوية) .

1- تأثير تغير تركيز الوسط الحامضي على عملية الاستخلاص :

تم استخلاص ايونات الفوسفات من الوسط الحامضي (حامض الهيدروكلوريك , حامض الكبريتيك و حامض النتريك) وجد ان ايونات الفوسفات تستخلص على شكل معقد الترابط الايوني . يتضح من نتائج الجدول (1) ان قيم تزداد مع زيادة تركيز الحامض بحدود التراكيز بالانخفاض في (0.01-2.00M) بعد ذلك تبدأ هذه القيم التراكيز العليا من هذا المدى وذلك لتفكك معقد الفوسفات مع البوليمر و حدوث استخلاص للحامض ذاته .

الجدول (1)

تأثير تغير الوسط الحامضي على عملية الاستخلاص

Conc. of acid (M)	HCL		H ₂ SO ₄		HNO ₃	
	Kd	E%	Kd	E%	Kd	E%
0.01	100.00	50	185.70	65	300.00	75
0.10	122.20	55	233.3	70	354.50	78
0.50	150.00	60	300.00	75	400.00	80
1.00	177.70	64	488.20	83	566.60	85
1.50	400.00	80	614.20	86	669.20	87
2.00	1011.10	91	1212.50	97	733.30	88
2.50	300.00	75	900.00	90	614.20	86
3.00	257.10	72	733.30	88	566.60	85
3.50	257.10	72	566.60	85	488.20	83
4.00	233.30	70	488.20	83	426.30	81

2- تأثير تغير تركيز الوسط القاعدي على عملية الاستخلاص :

تم استخلاص ايونات الفوسفات من الوسط القاعدي (هيدروكسيد الصوديوم , هيدروكسيد البوتاسيوم) . وجد ان ايونات الفوسفات تستخلص على شكل معقد الترابط الايوني . يتضح من النتائج المبينة في الجدول (2) ان قيم Kd و E% تنخفض مع زيادة تركيز الوسط القاعدي. مع ملاحظة ان قيم Kd و E% لاستخلاص الفوسفات من الوسط القاعدي NaOH هي اكبر من قيم Kd و E% لاستخلاص الفوسفات من الوسط القاعدي KOH ويعود السبب في ذلك الى مبدأ توافق حجم فجوة اللانجنا مع حجم ايون الصوديوم .

الجدول (2)

تأثير تغير الوسط القاعدي على عملية الاستخلاص

Conc. of base(M)	NaOH		KOH	
	Kd	E%	Kd	E%
0.01	525	84	150	61
0.10	488.2	83	122	55
0.50	400	80	100	50
1.00	378	79	66	39
1.50	334	77	47	32
2.00	334	77	43	30
2.50	300	75	29	23
3.00	257	72	25	20
3.50	125	57	20	17

3- تأثير تغير تركيز الوسط المتعادل على عملية الاستخلاص :

تم استخلاص ايونات الفوسفات من الوسط المتعادل (كلوريد الصوديوم , كلوريد البوتاسيوم) . وجد ان ايونات الفوسفات تستخلص على شكل معقد الترابط الايوني . يتضح من النتائج المبينة في الجدول (3) ان قيم Kd و E% تنخفض مع زيادة تركيز الوسط المتعادل ويرجع السبب في هذا الانخفاض الى حدوث الاستخلاص التنافسي لايون الصوديوم و البوتاسيوم . مع ملاحظة ان قيم Kd و E% لاستخلاص الفوسفات من المحلول المتعادل KCL هي اصغر من قيم Kd و E% لاستخلاص الفوسفات من المحلول المتعادل NaCL ويمكن ان يعزى ذلك الى مبدأ توافق الحجم اذ ان فجوة بوليمر الكريبتاند يمكن ان تنطبق مع حجم ايون الصوديوم .

الجدول (3)

تأثير تغير الوسط المتعادل على عملية الاستخلاص

Conc . of Salt (M)	NaCL		KCL	
	Kd	E%	Kd	E%
0.01	614	86	163	62
0.10	400	80	150	60
0.50	316	76	150	60
1.00	186	66	108	52
1.50	132	57	67	40
2.00	67	40	59	37
2.50	43	31	43	31

4- تأثير تغير نسبة الايثانول على عملية الاستخلاص :

تم استخلاص ايونات الفوسفات باستخدام نسب مختلفة من الايثانول يتضح من النتائج المبينة في الجدول (4) ان قيم Kd و E% تزداد بزيادة نسبة الايثانول وان افضل قيمة ل Kd و E% تم الحصول عليها عند النسبة 20% V/V ايثانول . ان السبب في هذه الزيادة يعزى الى ان زيادة نسبة الايثانول سيرافقها انخفاض في طاقة التميؤ للايون مما يؤدي الى انخفاض في غلاف التميؤ للايون واخيراً يؤدي الى سهولة انتقال الايون من الطور المائي الى الطور العضوي . اما في حالة زيادة نسبة الايثانول اعلى من 20% فانه ستخفص قيم Kd و E% وهذا يعزى الى انخفاض ذوبانية ملح الفوسفات وكذلك انخفاض درجة تشبع البوليمر بزيادة نسبة الايثانول في الطور المائي .

الجدول (4)
تأثير تغير نسبة الايثانول على عملية الاستخلاص

V/V % ethanol	Kd	E%
5	300	75
10	354	78
20	400	80
30	233	70
40	203	67
50	185	65
60	194	66
70	150	60
80	185	65

5- تأثير تغير الزمن على عملية الاستخلاص :
يتضح من النتائج المبينة في الجدول (5) انه لا يوجد تأثير كبير ملحوظ للزمن على عملية استخلاص الفوسفات بواسطة بوليمر الكريبتاند الصلب المشبع بالماء وان اتزان استخلاص الفوسفات يحصل عند زمن (10-20) دقيقة.

الجدول (5)
تأثير تغير الزمن على عملية الاستخلاص

Time Of ext . Min	Kd	E%
5	204	66
10	257	72
20	300	75
30	284	74
40	270	73
50	300	75
60	284	74

6- دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الاستخلاص وحساب الدوال الترموديناميكية :
تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية استخلاص الفوسفات بواسطة استخدام بوليمر الكريبتاند الصلب المشبع بالماء (Swelled PC 2.2.1) في درجات حرارة تراوحت ما بين (308,303,298,293,288) كلفن. حيث تم استخدام 200 µg من ايونات الفوسفات و (0.2 gm) من بوليمر الكريبتاند الصلب المشبع بالماء (Swelled PC 2.2.1) كطور عضوي صلب واستخدام حامض الكبريتيك بتركيز 2.00 M وبعد الرج لمدة 20 دقيقة تم فصل الطبقتين بواسطة الترشيح وبعد حساب تركيز الفوسفات المتبقي في الطبقة المائية تم حساب قيم Kd . حيث تم حساب كمية الحرارة (الانثاليبي) المصاحبة للاستخلاص (ΔH) من خلال رسم قيم log Kd مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة 1/T استنادا الى Van't Hoff equation

$$\log Kd = -(\Delta H \ / \ 2.303RT) + \text{Conc} \dots (1)$$

اما التغير في قيمة الطاقة الحرة (ΔG) فتم حسابها من المعادلة رقم (2)

$$\Delta G = - 2.303RT \log Kd \dots (2)$$

ومن ثم تم الحصول على قيم الانتروبي (ΔS) من خلال تطبيق المعادلة (3)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots (3)$$

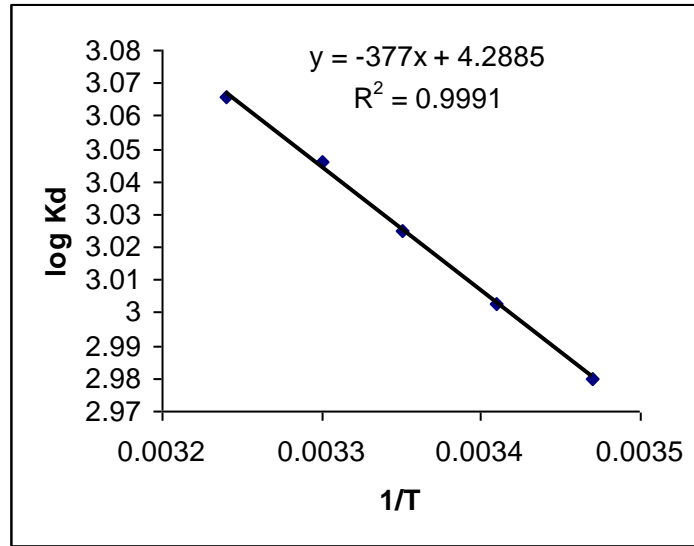
حيث ان:

- ΔH = كمية التغير في انثاليبي التفاعل ووحداته KJ \ mol .
- ΔG = كمية التغير في الطاقة الحرة للتفاعل ووحداته KJ \ mol .
- ΔS = كمية التغير في انتروبي التفاعل ووحداته J \ mol .
- R = الثابت العام للغازات ومقداره 8.314 J \ mol.K .
- T = درجة الحرارة المطلقة ووحداتها K .

حيث يتبين من النتائج المبينة في الجدول (6) والشكل (3) ان قيم Kd تزداد مع زيادة درجة الحرارة أي ان عملية الاستخلاص من النوع الماص للحرارة وهذا (14,13,12) مادلت عليه قيمة ΔH الموجبة وان عملية الاستخلاص هي عملية تلقائية وهذا مادلت عليه قيمة ΔG السالبة .

الجدول (6)
تأثير تغير درجة الحرارة على عملية الاستخلاص

Kd	Log Kd	Tem . K	ΔH KJ \ mol	ΔG KJ \ mol	ΔS J \ mol.K
956	2.980	288	7.218	-16.432	82.118
1008	3.003	293	7.218	-16.847	82.113
1060	3.025	298	7.218	-17.260	82.140
1112	3.046	303	7.218	-17.671	82.142
1165	3.066	308	7.218	-18.081	82.139



الشكل (3) يوضح تأثير تغير درجة الحرارة على عملية الاستخلاص

References :

- 1-Pederson , C.J.J ,Am.Soc.,91,336,(1970).
- 2-Lehn , J.M., "Structure and Bonding " ,16, Spoinger-Verleg ,1,(1973).
- 3-Izaak , M.,Kolthoff , Anal.Chem.,151,5,1,(2001).
- 4-Loyola , V.M., Wilking , R.G., and Pizer ,R.J.,Am.Chem.Soc.,97,25,7382,(2003).
- 5-Cotton , F.A., and Wilkinson , G. "Advanced Inorganic Chemistry "4th Ed.,Awiely-Inter Science Publication, John Wiely and Sons,New York (1980).
- 6-Gudlin , D.and Scheider , H . Inorg.Chem.Acta.,33,205,(2000).
- 7-Micho , H .,"Studies in Organic Chemistry Crown Compound their Characterstic and Application "Kodan Shaktd , Tokyo ,1,(1982).
- 8-Zolotov , Yu.A., "Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry "143,72,(2005).
- 9-Lehn , J.M.,Pure Appl.Chem .,49,857,(1977).
- 10-Melson , G.,ed., "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds "New York (2004).
- 11-Hoffman , F.F.,Jones,L.C.,Robbins,Jr.O.E. and Alsber , F.R.,Anal.Chem . 30,8,(1958).
- 12-Tilaki , D. and Ali, R.,Dif.Pol.Con.Dublin ,8,35,(2003).
- 13-Hu,G.H. and Haghseresht ,F.,ARC,Center for Functional Nanomaterials, 2,19,(2001).
- 14-Alfred , M .,"Phsical Chemistry " ,4th Ed.,Texas University Press,Texas,125 (1993).