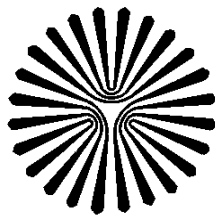


This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.



دانشگاه پیام نور

دانشگاه پیام نور

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی تجزیه

دانشکده علوم

گروه علمی شیمی

عنوان پایان نامه:

کاهش مزاحمت‌های شیمیایی به منظور اندازه‌گیری مقادیر
بسیار کم لیتیم در محلول‌های بسیار غلیظ نمک‌های معدنی
و شورابه‌های طبیعی

استاد راهنما:

دکتر مهدی تقدیری

نگارش:

محمود رضا صفار

شهریورماه ۱۳۸۹

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

چکیده

روش‌های معمولی برای اندازه‌گیری مقادیر کم لیتیم برای محلول‌هایی به کار می‌رود که مقدار نمک‌های موجود دیگر از ۷ گرم بر لیتر تجاوز نکند. به طور معمول طیف سنجی شعله‌ای یا جذب اتمی برای اندازه‌گیری لیتیم استفاده می‌شود. در مورد شورابه‌های طبیعی غلظت کل نمک‌های حل شده بیش از ۳۰۰ گرم بر لیتر می‌باشد. روش افزایش استاندارد روش مناسبی برای تعیین مقدار لیتیم در شورابه‌ها نیست زیرا تزریق چنین محلول‌هایی با غلظت بالای کاتیون‌های مزاحم به دستگاه موجب خرابی آن می‌شود. بنابراین اندازه‌گیری مقادیر کم لیتیم در این محلول‌ها به روش‌های ذکر شده و به علت پدیده‌های مزاحمت سایر نمک‌ها امکان پذیر نیست مگر اینکه طی فرایندی که روی آن‌ها انجام می‌شود، نمک لیتیم از سایر نمک‌ها استخراج و یا به عبارت دیگر نمک‌های مزاحم از نمونه‌ها حذف گردد ولی لیتیم در محلول باقی بماند. در روشی که به تازگی گزارش شده است، از ایزوپروپانول به منظور حذف مزاحمت نمک‌های معدنی استفاده شده است. این روش وقت گیر بوده و نیاز به تقطیر حلال دارد و رسوب‌های تشکیل شده، یون‌های لیتیم را بازدارد می‌کنند.

در این کار تحقیقاتی، علاوه بر انجام این روش، این مزاحمت‌ها با استفاده از واکنش با یک کراون اتر و یک هتروپولی‌اسید و تشکیل رسوب حذف شده است. کراون اتر مناسب انتخاب شده است به طوری که تمام یون‌های لیتیم موجود در شورابه در محلول باقی بماند و بدون مزاحمت توسط دستگاه نورسنج نشر شعله‌ای اندازه‌گیری گردد. این روش ابتدا روی شورابه‌های دست ساز اجرا و شرایط آزمایش مانند مقدار کراون اتر، مقدار هتروپولی‌اسید و زمان هم زدن بهینه سازی شده است. سپس از روش بهینه به منظور اندازه‌گیری لیتیم موجود در شورابه‌های طبیعی شرکت پتاس خور استفاده شده است. نتایج حاصل از دو روش بسیار به هم نزدیک هستند. مقایسه‌ی دو روش نشان می‌دهد که روش ارائه شده در این کار از حلال آلی سمی استفاده نمی‌کند، ساده‌تر و سریع‌تر می‌باشد، نتایج صحیحی ارائه می‌دهد و یون‌های لیتیم توسط رسوب‌های تشکیل شده بازدارد نمی‌شوند. بدین ترتیب با استفاده از مقدار لیتیم اندازه‌گیری شده توسط این روش می‌توان مقدار کل لیتیم موجود در شورابه‌ها و اقتصادی بودن استخراج آن را برآورد نمود.

واژه‌های کلیدی: شورابه‌های طبیعی، اندازه‌گیری لیتیم، نمک‌های معدنی، کراون اتر، هتروپولی‌اسید

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

	فصل اول: مقدمه، تئوری و تاریخچه
۲	مقدمه.....
۳	۱-۱-ذخایر لیتیم در شورابه‌های طبیعی.....
۵	۱-۲-حذف یون‌های مزاحم با استفاده از ایزوپروپانول.....
۶	۱-۲-۱-مرحله‌ی اول: حذف آنیون سولفات.....
۷	۱-۲-۲-مرحله‌ی دوم: حذفیون منیزیم در شورابه‌های دارای مقادیر زیاد منیزیم.....
۷	۱-۲-۳-مرحله‌ی سوم: رسوب گذاری نمک‌ها.....
۸	۱-۲-۴-اندازه‌گیری مقدار لیتیم در شورابه‌های دست ساز.....
۹	۱-۲-۵-اثر زمان تماس بین نمک‌های رسوب کرده و محلول.....
۹	۱-۲-۶-طرح نهایی پیشنهاد شده.....
۱۲	۱-۲-۷-کاربرد روش.....
۱۳	۱-۳-اندازه‌گیری مقدار لیتیم در سنگ‌های معدنی.....
۱۳	۱-۴-بررسی روش‌های کاهش مزاحمت‌های موجود در اندازه‌گیری لیتیم.....
۱۴	۱-۵-کراون اترها (اترهای تاجی).....
۱۶	۱-۵-۱-تشکیل کمپلکس کراون اترها با یون‌های فلزی.....
۱۶	۱-۵-۲-عوامل مؤثر بر ثابت پایداری و انتخابی بودن کمپلکس‌های اترهای تاجی.....
۱۶	۱-۵-۲-۱-عوامل مربوط به لیگاند.....
۱۷	۱-۵-۲-۲-عوامل مربوط به کاتیون، آنیون یا مولکول‌ها.....
۱۸	۱-۵-۲-۳-عوامل مربوط به حلال.....
۲۲	۱-۶-۱-هتروپلی اسیدها.....
۲۳	۱-۶-۱-۱-ترکیبات هترو پلی اسیدها و کراون اتر.....
۲۴	۱-۶-۱-۱-۱-هتروپلی اسید-کراون اتر-اکسونیم.....
۲۴	۱-۶-۱-۲-هتروپلی اسید-کراون اتر-یون‌های قلیایی و قلیایی خاکی.....
۲۶	۱-۶-۱-۳-هتروپلی اسید-کراون اتر-لانتانیدها.....
۲۶	۱-۷-تاریخچه‌ای از روش‌های جداسازی و اندازه‌گیری مقدار لیتیم.....

فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲- مواد و حلال‌های مورد استفاده.....	۳۴
۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده.....	۳۴
۳-۲- تهیه‌ی نمونه‌های شورابه‌ی دست ساز.....	۳۵
۴-۲- بررسی تداخل کاتیون‌های موجود در شورابه روی اندازه‌گیری یکدیگر در دستگاه نورسنج	
نشر شعله‌ای.....	۳۶
۵-۲- شرح آزمایش‌های انجام شده به روش استخراج با ایزوپروپانول.....	۳۶
۱-۵-۲- بررسی اثر ایزوپروپانول روی هریک از نمک‌های در شورابه به تنهایی.....	۳۷
۲-۵-۲- آزمایش‌های اولیه‌ی انجام شده به روش استخراج با ایزوپروپانول.....	۳۷
۳-۵-۲- بهینه‌سازی حجم ایزوپروپانول لازم برای رسوب دادن کلریدهای موجود در شورابه‌ی پلایا	
و نهایی.....	۳۷
۴-۵-۲- انجام استخراج با حجم بهینه‌ی ایزوپروپانول روی شورابه‌های دست ساز با غلظت معادل	
شورابه‌ی پلایا.....	۳۸
۵-۵-۲- انجام استخراج با حجم بهینه‌ی ایزوپروپانول روی شورابه‌های دست ساز با غلظت معادل	
شورابه‌ی نهایی.....	۳۸
۶-۵-۲- اندازه‌گیری لیتیم در شورابه‌های طبیعی به روش حذف یون‌های مزاحم با	
ایزوپروپانول.....	۳۸
۶-۲- حذف مزاحمت‌ها در اندازه‌گیری لیتیم در شورابه‌ها با استفاده از تشکیل رسوب با کراون اتر	
و سیلیکوتنگستیک اسید.....	۳۹
۱-۶-۲- بررسی کراون اتر مناسب.....	۳۹
۲-۶-۲- بررسی حذف کاتیون‌های موجود در شورابه توسط ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک	
اسید.....	۳۹
۳-۶-۲- بررسی تغییر مقدار ۱۸-کراون-۶.....	۴۱
۴-۶-۲- بررسی تغییر نسبت مولی ۱۸-کراون-۶ سیلیکوتنگستیک اسید.....	۴۱
۵-۶-۲- بررسی تأثیر زمان هم‌زدن روی لیتیم اندازه‌گیری شده.....	۴۱
۶-۶-۲- بررسی اثر افزودن اسید روی لیتیم اندازه‌گیری شده.....	۴۱

- ۲-۶-۷- حذف کاتیون های مزاحم از شورابه های دست ساز پلایا با استفاده از ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید و اندازه گیری لیتیم..... ۴۱
- ۲-۶-۸- حذف کاتیون های مزاحم از شورابه های دست ساز نهایی با استفاده از ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید و اندازه گیری لیتیم..... ۴۲
- ۲-۶-۹- حذف کاتیون های مزاحم از شورابه های طبیعی پلایا با استفاده از ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید و اندازه گیری لیتیم..... ۴۲
- ۲-۶-۱۰- حذف کاتیون های مزاحم از شورابه های طبیعی نهایی با استفاده از ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید و اندازه گیری لیتیم..... ۴۲
- فصل سوم: نتایج و بحث
- ۳-۱- نتایج بررسی تداخل کاتیون های موجود در شورابه روی اندازه گیری یکدیگر توسط دستگاه نورسنج نشر شعله ای..... ۴۴
- ۳-۲- نتایج حاصل از اثر ایزوپروپانول روی هر یک از نمک های شورابه به تنهایی..... ۴۵
- ۳-۳- نتایج آزمایش های اولیه ی انجام شده به روش استخراج با ایزوپروپانول روی شورابه..... ۴۵
- ۳-۴- نتایج بهینه سازی حجم ایزوپروپانول لازم برای رسوب دادن کلریدهای موجود در شورابه ی پلایا و شورابه ی نهایی..... ۴۷
- ۳-۵- نتایج استخراج با حجم بهینه ی ایزوپروپانول روی شورابه های دست ساز با غلظت معادل شورابه ی پلایا..... ۴۸
- ۳-۶- نتایج استخراج با حجم بهینه ی ایزوپروپانول روی شورابه های دست ساز با غلظت معادل شورابه ی نهایی..... ۴۹
- ۳-۷- نتایج اندازه گیر لیتیم در شورابه ی طبیعی پلایا به روش حذف یون های مزاحم با استفاده از ایزوپروپانول..... ۵۰
- ۳-۸- نتایج اندازه گیری لیتیم در شورابه ی طبیعی نهایی به روش حذف یون های مزاحم با استفاده از ایزوپروپانول..... ۵۰
- ۳-۹- نتایج آزمایش های انجام شده با کراون اتر و هتروپلی اسید..... ۵۱

نتایج انتخاب کراون اتر مناسب.....	۳-۹-۱	۵۱
نتایج آزمایش‌های انجام شده جهت بررسی حذف کاتیون‌های موجود در شورابه با ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید.....	۳-۹-۲	۵۲
نتایج بررسی تغییر مقدار ۱۸-کراون-۶.....	۳-۹-۳	۵۳
نتایج بررسی تغییر نسبت ۱۸-کراون-۶ به سیلیکوتنگستیک اسید.....	۳-۹-۴	۵۴
نتایج تأثیر زمان هم زدن روی لیتیم اندازه گیری شده.....	۳-۹-۵	۵۵
نتایج تأثیر افزودن اسید روی لیتیم اندازه گیری شده.....	۳-۹-۶	۵۶
نتایج حذف کاتیون‌های مزاحم از شورابه‌های دست ساز پلایا با استفاده از ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید و اندازه گیری لیتیم.....	۳-۹-۷	۵۶
نتایج حذف کاتیون‌های مزاحم از شورابه‌های دست ساز نهایی با استفاده از ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید و اندازه گیری لیتیم.....	۳-۹-۸	۵۶
نتایج حذف کاتیون‌های مزاحم از شورابه‌های طبیعی پلایا با استفاده از ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید و اندازه گیری لیتیم.....	۳-۹-۹	۵۸
نتایج حذف کاتیون‌های مزاحم از شورابه‌های طبیعی نهایی با استفاده از ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید و اندازه گیری لیتیم.....	۳-۹-۱۰	۵۸
برآورد منابع لیتیم موجود در شورابه‌های پتاس خور و بیابانک.....	۳-۱۰	۵۹
نتیجه گیری و بحث.....		۶۱
پیشنهادات.....		۶۲
منابع و مأخذ.....		۶۳

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- ترکیب سه نمونه شورابه‌ی دست ساز.....	۶
جدول ۱-۲- بازداری لیتیم توسط رسوب باریم سولفات.....	۶
جدول ۱-۳- اندازه گیری اولیه‌ی لیتیم در شورابه های دست ساز.....	۸
جدول ۱-۴- اندازه گیری مقدار لیتیم در شورابه‌های دست ساز.....	۱۲
جدول ۱-۵- لگاریتم ثابت تشکیل کمپلکس یون‌های فلزات قلیایی با ۱۵-کراون-۵ در متانول و در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد.....	۱۸
جدول ۱-۶- لگاریتم ثابت تشکیل کمپلکس ۱۸-کراون-۶ با کاتیون‌های قلیایی در حلال آب و دمای ۲۵ درجه ی سانتی‌گراد.....	۱۹
جدول ۱-۷- لگاریتم ثابت تشکیل کمپلکس کریپتوفیکس-۲۲۲ با کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی در حلال آب در دمای ۲۵ درجه ی سانتی‌گراد.....	۲۱
جدول ۱-۸- مطالعه‌ی اجمالی تاریخچه‌ی استخراج با حلال و حلال‌های استفاده شده برای جداسازی لیتیم و اندازه گیری آن.....	۲۷
جدول ۲-۱- غلظت نمک‌های موجود در شورابه‌های واحد پتاس خور.....	۳۶
جدول ۳-۱- نتایج آزمایش‌های تعیین اثر تداخلی نمک‌ها روی یکدیگر.....	۴۴
جدول ۳-۲- نتایج حاصل از مخلوط کردن محلول نمک‌های مختلف با ایزوپروپانول.....	۴۵
جدول ۳-۳- نتایج آزمایش‌های انجام شده روی شورابه‌های دست ساز با غلظتی معادل یک بیستم نمک‌های شورابه‌ی پلایا و مقادیر متفاوت از لیتیم.....	۴۶
جدول ۳-۴- نتایج استخراج با حجم بهینه ی ایزوپروپانول روی نمونه‌های دست ساز با غلظت معادل شورابه‌ی پلایا.....	۴۹
جدول ۳-۵- نتایج استخراج با حجم بهینه ی ایزوپروپانول روی نمونه‌های دست ساز با غلظت معادل شورابه‌ی نهایی.....	۴۹
جدول ۳-۶- نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده به روش استخراج با ایزوپروپانول روی شورابه‌ی طبیعی پلایا.....	۵۰
جدول ۳-۷- نتایج انجام آزمایش‌ها روی شورابه‌ی طبیعی نهایی با استفاده از ایزوپروپانول.....	۵۰
جدول ۳-۸- نتیجه‌ی حذف یون‌های مزاحم در اندازه گیری لیتیم شورابه توسط ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید.....	۵۳

جدول ۳-۹- نتایج تأثیر زمان هم زدن روی لیتیم اندازه گیری شده.....	۵۵
عنوان	
جدول ۳-۱۰- مقادیر لیتیم اندازه گیری شده در شورابه های دست ساز پلایا حاوی ۲۰ یا ۵ میلی گرم بر لیتر لیتیم افزوده شده بعد از تشکیل رسوب با ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید.....	۵۶
جدول ۳-۱۱- مقادیر لیتیم اندازه گیری شده در شورابه های دست ساز نهایی حاوی ۲۰ میلی گرم بر لیتر لیتیم افزوده شده بعد از تشکیل رسوب با ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید.....	۵۷
جدول ۳-۱۲- نتایج آزمایش های انجام شده با ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسیدروی شورابه های طبیعی پلایا.....	۵۷
جدول ۳-۱۳- نتایج آزمایش های انجام شده با ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید روی شورابه های طبیعی نهایی.....	۵۹

شکل ۱-۱-۱- بهینه سازی حجم ایزوپروپانول استفاده شده برای رسوب گذاری کلریدها.....	۸
شکل ۱-۲- درصد لیتیم بازداری شده در محلول نسبت به زمان تماس.....	۹
شکل ۱-۳- خلاصه‌ی مراحل انجام آزمایش‌ها به روش استخراج یون های مزاحمبا ایزوپروپانول.....	۱۱
شکل ۱-۴- ساختار ۱۵-کراون-۵.....	۱۸
شکل ۱-۵- ساختار ۱۸-کراون-۶.....	۱۹
شکل ۱-۶- ساختار کریپتوفیکس-۲۲۲.....	۲۱
شکل ۱-۷- ساختار ونام هتروپلی اسید مورد استفاده.....	۲۳
شکل ۱-۸- ساختار و نام پورفیرین مورد استفاده در اندازه گیری و فراوری لیتیم.....	۳۰
شکل ۱-۲- خلاصه‌ی مراحل انجام آزمایش‌ها با کراون اتر و هتروپلی اسید.....	۴۰
شکل ۱-۳- نمودار حجم ایزوپروپانول لازم برای رسوب دادن کلریدهای موجود در شورابه‌ی پلایا.....	۴۷
شکل ۲-۳- نمودار حجم ایزوپروپانول لازم برای رسوب دادن کلریدهای موجود در شورابه‌ی نهایی.....	۴۸
شکل ۳-۳- مقدار لیتیم اندازه گیری شده بعد از واکنش محلولی حاوی ۲۰ میلی گرم بر لیتر از یون لیتیم با سیلیکوتنگستیک اسید و کراون های مختلف.....	۵۲
شکل ۳-۴- درصد حذف کاتیون‌های مختلف شورابه توسط ۱۸-کراون-۶ و سیلیکوتنگستیک اسید.....	۵۳
شکل ۳-۵- مقدار لیتیم اندازه گیری شده بعد از افزودن سیلیکوتنگستیک اسید و ۱۸-کراون-۶ به شورابه‌ی دست ساز اولیه حاوی ۲۰ میلی گرم بر لیتر از یون لیتیم بر حسب نسبت مولی ۱۸-کراون-۶ به کل کاتیون‌ها.....	۵۴
شکل ۳-۶- مقدار لیتیم اندازه گیری شده بعد از افزودن سیلیکوتنگستیک اسید و ۱۸-کراون-۶ به شورابه‌ی دست ساز اولیه حاوی ۲۰ میلی گرم از یون لیتیم بر حسب نسبت‌های مولی مختلف از ۱۸-کراون-۶ به سیلیکوتنگستیک اسید.....	۵۵

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

فصل ۱

مقدمه، تئوری و تاریخچه

مقدمه

لیتیم توسط جوهان آرفودسون^۱ در سال ۱۸۱۷ در سوئد کشف شد. اما وی در آن زمان موفق به جدا سازی این عنصر نشد. لیتیم برای اولین بار توسط دبلیو. تی. براند^۲ و هامفری دیوی^۳ از برقکافت لیتیم اکسید مذاب جدا سازی شد. فلز لیتیم در سال ۱۹۲۳ به وسیله شرکت آلمانی متال جسلشافت. ای. جی^۴ در مقیاس تجاری از برقکافت لیتیم کلرید و پتاسیم کلرید مذاب تهیه شد. لیتیم سبکترین عنصر جامد است و بالاترین ظرفیت گرمایی ویژه را در بین جامد ها دارد [۱].

برخی از کاربردهای لیتیم و ترکیب‌های آن:

- ۱- به علت گرمای ویژه‌ی بالایی که دارد در انتقال حرارت استفاده می‌شود.
- ۲- با توجه به خاصیت الکتروشیمیایی آن، ماده‌ی مهمی در آند باتری‌ها محسوب می‌شود.
- ۳- نمک‌های لیتیم مثل لیتیم کربنات و لیتیم سیترات، تثبیت کننده‌های حالت هستند که در درمان بیماری‌های روانی کاربرد دارند.
- ۴- لیتیم کلرید و لیتیم برمید، به شدت نم گیر بوده و در خشک کننده‌ها به کار می‌روند.
- ۵- لیتیم استئارات به عنوان لیز کننده در دماهای بالا کار برد دارد.
- ۶- لیتیم به عنوان عامل آلیاژساز در تولید ترکیبات آلی و در برنامه‌های اتمی کار برد دارد.
- ۷- از لیتیم در تولید شیشه و سرامیک مانند شیشه‌ی دوپست اینچی تلسکوپ استفاده می‌شود.
- ۸- در فضاپیماها و زیردریایی‌ها، برای خارج کردن کربن دی اکسید هوا از لیتیم هیدروکسید استفاده می‌شود.
- ۹- از آلیاژ این فلز با آلومینیم، منگنز، کادمیم و مس در ساخت قطعات هواپیماهای بلند پرواز استفاده می‌شود.

^۱Johan Arfvedson

^۲W. T. Brande

^۳Humphrey Davy

^۴Metallgesellschaft AG

لیتیم در طبیعت بسیار پراکنده است اما به علت واکنش پذیری زیادی که دارد، به صورت آزاد یافت نمی‌شود. این عنصر بخش کوچکی از سنگ‌های آذرین را تشکیل داده و در بسیاری از شورابه‌های طبیعی وجود دارد. تولید لیتیم از پایان جنگ جهانی دوم شدت یافت. این فلز در سنگ‌های آذرین از سایر عنصرها جدا می‌شود و از آب چشمه‌های معدنی هم به دست می‌آید. لپیدولیت^۱، اسپادومین^۲، پتالیت^۳ و امبلی‌گونیت^۴ مهم‌ترین مواد معدنی حاوی لیتیم هستند [۱].

۱-۱- ذخایر لیتیم در شورابه‌های طبیعی

آب نزدیک به اشباع یا اشباع شده با یک نمک یا مجموعه‌ای از نمک‌ها شورابه نامیده می‌شود. شوری آب براساس میزان نمک‌های حل شده در آن به صورت زیر تقسیم بندی می‌شود:

۱- آب گوارا^۵ دارای کمتر از ۰/۵ گرم بر لیتر

۲- آب شورمرزه^۶ دارای ۰/۵ تا ۳۰ گرم بر لیتر

۳- آب شور^۷ دارای ۳۰ تا ۵۰ گرم بر لیتر

۴- شورابه^۸ دارای بیش از ۵۰ گرم بر لیتر

شورابه‌های طبیعی حاوی مقادیر بسیار ناچیزی از یون‌های لیتیم هستند [۲]. علیرغم این غلظت پایین میزان منابع جهانی موجود در دریاچه‌های نمک حدود ۰/۶٪ لیتیم موجود در زمین تخمین زده می‌شود [۳]. به طور معمول این عنصر از شورابه‌های طبیعی به عنوان یک محصول فرعی همراه با سایر نمک‌ها بازیابی و استخراج می‌شود. به منظور چنین استخراجی اندازه‌گیری دقیق مقدار لیتیم در حد مقادیر بسیار کم در محلول‌های بسیار غلیظ نمک‌های دیگر مهم و ضروری به نظر می‌رسد [۴].

در شورابه‌ها و نمونه‌های زمین‌شناسی غلظت یونی اکثر عنصرها بسیار بالا می‌باشد و بنابراین مزاحمت‌های زیادی، هم در اندازه‌گیری نشری و هم جذبی لیتیم وجود دارد. در اندازه‌گیری مقدار

^۱Lepidolite

^۲Spodumene

^۳Petalite

^۴Amblygonite

^۵Fresh Water

^۶Brackish Water

^۷Saline Water

^۸Brine

لیتیم به روش نشر اتمی مزاحمت‌هایی مانند پراکندگی، یونش و هم‌پوشانی نشرهای طیفی وجود دارد. مزاحمت‌های طیفی مربوط به نشر کلسیم و استرانسیم در طول موج $670/8$ نانومتر اتفاق می‌افتد. این مزاحمت‌ها یک خطای ثابت است که با استفاده از روش افزایش استاندارد نمی‌تواند حذف گردد. به همین دلیل حذف و یا کاهش مقدار این نمک‌ها به منظور حذف مزاحمت‌های آن‌ها در اندازه‌گیری مقدار لیتیم بسیار ضروری است [۴].

لیتیم یکی از فلزات قلیایی کمیاب می‌باشد که کاربردهای زیادی در صنایع شیمیایی همچون داروسازی، باتری‌سازی، آلیاژهای منیزیم و آلومینیم، صنایع هسته‌ای، حذف اکسیژن در متالورژی و... دارد [۵]. بنابراین اندازه‌گیری صحیح مقدار آن در منابع موجود به منظور برآورد اقتصادی بودن استخراج آن ضروری به نظر می‌رسد. در اندازه‌گیری لیتیم موجود در شوره‌ها که به طور معمول مقدار بسیار ناچیزی از این عنصر در کنار مقادیر زیادی از نمک‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی وجود دارد، تداخل‌های زیادی مشاهده شده است. در نتیجه اولین مرحله در اندازه‌گیری مقدار لیتیم، حذف تداخل‌های موجود تا حد امکان می‌باشد. در یک کار تحقیقاتی پدیده‌های تداخلی ناشی از کاتیون‌های نمک‌های اقیانوسی، در اندازه‌گیری مقدار لیتیم به روش نور سنجی نشر شعله‌ای ثابت و ارزیابی شده است [۶].

ثابت شده است که نسبت مقدار مول لیتیم به مجموع مول‌های دیگر کاتیون‌ها خیلی کم و در حدود یک به ده هزار می‌باشد که همین امر تداخل‌های مشاهده شده در طول اندازه‌گیری کمی مقدار لیتیم به روش نور سنجی نشر شعله‌ای را باعث می‌شود [۲]. کاتیون‌های سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم روی اندازه‌گیری مقدار لیتیم اثر تداخلی دارند. این اثر به یون‌های تداخل کننده بستگی دارد و به موازات افزایش مقدار این یون‌ها تداخل‌ها نیز افزایش می‌یابد. این تداخل‌ها به ترتیب برای کاتیون‌های منیزیم، سدیم، پتاسیم و کلسیم افزایش می‌یابد به طوری که حداکثر مقادیر آن‌ها نباید برای سدیم بیشتر از 200 ppm ، برای پتاسیم بیشتر از 300 ppm و برای منیزیم بیشتر از 400 ppm باشد.

اندازه‌گیری مقدار لیتیم اغلب به روش نور سنجی نشر شعله‌ای (فلیم فوتومتری) یا به روش طیف سنجی جذب اتمی انجام می‌شود. به طور معمول اندازه‌گیری با این روش‌ها برای محلول‌هایی امکان پذیر است که کل جامدهای حل شده در آنها از هفت گرم بر لیتر تجاوز نکند اما کل نمک‌های محلول در شوره‌ها حدود چهار تا پنجاه برابر این مقدار می‌باشد که مشکلات زیادی در اندازه‌گیری و همچنین استخراج این عنصر به وجود می‌آورند. آزمایش‌ها ثابت کرده است که حداقل مقدار مول لیتیم نسبت به مول دیگر کاتیون‌های موجود باید بیش از یک هزارم باشد تا بتوان از روش افزایش

استاندارد استفاده کرد در صورتی که این نسبت در شورابه‌های طبیعی حدود یک صدهزارم و یا کمتر می‌باشد. بنا براین استفاده از روش افزایش استاندارد برای این کار مناسب به نظر نمی‌رسد [۴].

۱-۲- حذف یون‌های مزاحم با استفاده از ایزوپروپانول [۴]

با انجام آزمایش‌های قبلی ثابت شده است که روش افزایش استاندارد روش مناسبی برای تعیین مقدار لیتیم در شورابه‌های طبیعی نیست چون غلظت کاتیون‌های مزاحم موجود در شورابه‌های طبیعی خیلی بالا بوده و تزریق چنین محلول‌هایی به دستگاه، موجب خرابی آن می‌شود و اگر روی محلول‌های بسیار رقیق شده کار شود، غلظت لیتیم به پایین‌تر از حد قابل اندازه‌گیری می‌رسد.

اولین مرحله در تعیین مقدار لیتیم، حذف نمک‌های موجود تا حدی است که تداخل‌ها حذف شوند یا به حداقل مقدار ممکن برسند، اما مقدار لیتیم حفظ شود و همراه نمک‌های جدا شده رسوب نکند. یکی از روش‌هایی که برای جداسازی نمک‌های اضافی به کار برده شده است رسوب‌گذاری نمک‌های کلرید با استفاده از حلال‌های آلی است. در این روش با انجام آزمایش‌های متعدد روی حلال‌های آلی مختلف مانند متانول، اتانول، ایزوپروپانول و استون که به صورت یک حلال و مخلوط‌هایی از دو یا چند حلال انجام شده است، ایزوپروپانول به عنوان بهترین حلال انتخاب، و مشخص شده است که ایزوپروپانول، نمک‌های کلرید خصوصا سدیم کلرید را به خوبی رسوب می‌دهد. قبل از استخراج با حلال مراحل مقدماتی دیگری به صورت زیر انجام می‌شود:

الف- حذف یون سولفات به منظور جلوگیری از رسوب کردن لیتیم سولفات در تمام مراحل استخراج با ایزوپروپانول

ب- رسوب‌گذاری کاتیون منیزیم در حالتی که شورابه دارای بیشتر از ۲۰ گرم بر لیتر از این یون باشد زیرا منیزیم به مقدار ناچیزی توسط ایزوپروپانول حذف می‌شود.

ج- رسوب‌گذاری نمک‌های کلرید با اضافه کردن مقدار کنترل شده‌ای از ایزوپروپانول تمام مراحل اشاره شده‌ی فوق به گونه‌ای بهینه سازی می‌شود که مقدار لیتیم در نمونه‌ی مطالعه شده به هم نخورد. سه نمونه شورابه‌ی دست ساز با ترکیب اشاره شده در جدول (۱-۱) و با حل کردن دو قسمت مساوی از نمک‌های سولفات و کلرید در آب مقطر آماده سازی شد. این محلول‌ها به ترتیب دارای ۱۰، ۴۰ و ۸۰ میلی گرم بر لیتر لیتیم بودند. این انتخاب انجام شد تا اثر منیزیم در اندازه‌گیری لیتیم کنترل شود. در یک کار تحقیقاتی قبلی ثابت شده بود که منیزیم به مقدار ناچیزی توسط ایزوپروپانول حذف می‌شود.

جدول (۱-۱): ترکیب سه نمونه شورابه‌ی دست ساز

Li(mg/L)	Na(g/L)	K(g/L)	Mg(g/L)	Ca(g/L)	Cl(g/L)	SO _۴ (g/L)	شورابه
۱۰	۸۸	۳/۶	۱۲/۶	۰/۳	۱۵۰	۳۷	۱
۴۰	۸۸	۳/۶	۱۲/۶	۰/۳	۱۵۰	۳۷	۲
۸۰	۸۸	۳/۶	۱۲/۶	۰/۳	۱۵۰	۳۷	۳

۱-۲-۱- مرحله‌ی اول: حذف آنیون سولفات

نمک‌هایی که به صورت سولفات وجود دارند، ابتدا باید با واکنش توسط باریم کلرید از محلول جدا شوند و به نمک‌های کلرید تبدیل شوند. آنیون سولفات با افزایش محلول باریم کلرید به صورت باریم سولفات رسوب داده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که فاز جامد تشکیل شده (رسوب باریم سولفات) مقداری از لیتیم موجود در محلول را بازدارد (جدول ۱-۲). لیتیم بازدارد شده توسط شست‌وشو با آب مقطر آزاد می‌شود. این شست‌وشو حجم نمونه را افزایش می‌دهد. بنابراین لازم است حجم محلول با تبخیر حلال به حجم اولیه بازگردد. این مرحله برای کاهش مصرف ایزوپروپانول در مرحله‌های بعدی بسیار ضروری است. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که زمان هم زدن، تأثیر قابل ملاحظه‌ای روی مقدار لیتیم ندارد.

جدول (۲-۱): بازدارد لیتیم توسط رسوب باریم سولفات

غلظت لیتیم در محلول زیر صافی (میلی گرم بر لیتر)		زمان هم زدن (دقیقه)	شماره‌ی مخلوط
بعد از شستن	قبل از شستن		
۱۰/۱۰	۸/۴۶	۱	۱
۱۰/۰۹	۸/۸۷	۳	۲
۱۰/۰۵	۸/۸۷	۵	۳
۱۰/۱۰	۸/۸۷	۱۰	۴
۱۰/۰۷	۸/۴۶	۳۰	۵

۱-۲-۲- مرحله‌ی دوم: حذف یون منیزیم در شورابه‌های دارای مقادیر زیاد منیزیم

یون منیزیم در اندازه‌گیری مقدار لیتیم تداخل قابل توجهی ایجاد می‌کند. همچنین ترکیب‌های منیزیم توسط ایزوپروپانول به خوبی رسوب داده نمی‌شوند. بنابر این در حالتی که مقدار منیزیم شورابه بیشتر از بیست گرم بر لیتر باشد، انجام یک مرحله‌ی اضافی به منظور کاهش مقدار منیزیم ضروری می‌باشد.