دراسة حركية النقل عبر الأغشية السائلة لشوارد الحديد الثلاثي باستخدام ثنائي (2–بيكوليل) أمين

فيصل الهفل

عضو هيئة تعليمية، كلية الصيدلة، جامعة الجزيرة الخاصة

الملخص

درست حركية النقل عبر الأغشية السائلة في الوسط المائي المانح والوسط العضوي والوسط الآخذ لشوارد الحديد الثلاثي لاحظنا أن حركية نقل الشوارد تتبع حركية التفاعل من المرتبة الأولى ظاهرياً في بداية عملية النقل وأن ثابت السرعة يبلغ ($8.948E\text{-}3\ \ min^{-1}$). كما درس أيضاً تأثير درجة الحرارة على عملية النقل وتم تحديد قيمة الطاقة التنشيطية E_a وثابت ارينيوسِ A . درس أيضاً تأثير pH المحلول المانح والآخذ ووجدنا أن أعلى مردود لنقل الايونات وهو (55%) من التركيز الكلي حصلنا عليه عندما pH=7 للمحلول المانح وpH=3 للمحلول الآخذ بعد زمن 250 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: الأغشية السائلة، الحديد الثلاثي، ثنائي(2–بيكوليل) أمين، تأثير pH، تأثير درجة الحرارة.

ورد المجلة بتاريخ 2018/11/7

قبل للنشر بتاريخ 2019/1/7

Study of Kinetic Transfer through Liquid Membranes for Iron (III) by di(2-Picolyl)amine

Faisal Al Heffel
Teacher Assistant, Faculty of Pharmacy, Private University of Al-Jazira

Abstract

In this paper, we studied the transfer kinetics of iron (III) by di(2-Picolyl)amine through liquid membranes and found that it was apparently first-order reaction kinetics at the beginning of the transfer process. Also, the effect of temperature was studied and the value of activation energy and Arenois constant was determined. We also found that the highest yield was (55%) as obtained when pH = 7 for the donor solution and pH=3 for the accepter solution.

Key words: liquid membranes, Iron(III), di(2-picolyl) amine, pH effect, temperature effect.

Received 7/11/2018
Accepted 7/1/2019

1- مقدمة:

النقل عبر الأغشية السائلة أحد الأساليب المهمة المتبعة في تحليل العديد من الشوارد المعدنية [1] حيث تقوم مرتبطة عضوية بنقل الشوارد المعدنية بين طورين مائيين يفصل بينهما طور عضوي مؤلف من محل لا يمتزج مع الماء [2]، اكتسبت هذه العملية أهمية كبيرة خلال السنوات الأخيرة بسب تطبيقاتها الواسعة في الصناعة والزراعة البيئة [3, 4]. يعتبر الحديد من العناصر المهمة في كل مجالات الحياة [5] واستهلاكه صناعياً يطرح كميات كبيرة منه إلى البيئة وعلى الرغم من كونه عنصراً مهماً في حياة الكائنات الحية إلا أن تراكيز عالية منه قد تسبب خللا في الأنظمة البيئية وخصوصا للأحياء الدقيقة [6]. كما ينبغي ألا يتجاوز تركيزاً معيناً في مياه الشرب [7]. درس بعض الباحثين نقل شوارد الحديد عبر الأغشية السائلة باستخدام مرتبطات عضوية مثل أمينوفينول وقد بلغ مردود النقل 98% [8], وفي عمل آخر استخدم ثنائي إتيل هكسيل حمض الفوسفور وقد بلغ مردود النقل 24% [9]. يعتبر ثنائي

(2-بيكوليل) أمين من المرتبطات الجيدة التي يمكن أن تشكل معقدات مع الكثير من المعادن الانتقالية [10]. يعتبر فصل المادة المراد تحليلها من الأمور المهمة خصوصا عند تحليل الشوارد المعدنية حيث يعمل وسط العينة دوراً هاماً في تشويش التحليل وإلى نتائج خاطئة. من هنا تأتي أهمية نقل الشوارد عبر الأغشية السائلة والتي يمكن من خلالها عزل شاردة معدنية معينة لتحليلها لاحقاً. قمنا في هذا البحث بدراسة حركية النقل لشوارد الحديد عبر الأغشية السائلة باستخدام ثنائي (2- بيكوليل) أمين ودراسة بعض العوامل المؤثرة فيها (درجة الحرارة،pH الوسط) بغية تحديد الشروط المثلى لهذه العملية.

2- مواد البحث وطرائقه:

2-1- المواد والادوات والاجهزة المستخدمة:

المواد المستخدمة:

ثنائي (2- بيكوليل) أمينSigma Co. Germany>97%, كلوريد الحديد

المائي 99% $FeCl_3.6H_2O$ من إنتاج Avonchem Co. UK, 1,10 فينانترولين 99% من أنتاج شركة Merck Co. Germany, هيدروكسيل أمين >99% من إنتاج شركة Merck Co. Germany. محاليل موقية (Buffer) من أجل قيم pH=3.0-8.0 من إنتاج شركة Honeywell Co.

الأجهزة والادوات المستخدمة:

جهاز طيف UV-Visoptizen موديل OUV322 من إنتاج شركة Mecasys Co، جهاز قياس pH إنتاج Hanna Co. Italin, أدوات زجاجية مختلفة الأشكال والقياسات.

2-2- الطرق العملية المتبعة:

2-2-1- طرائق تحضير المحاليل المستخدمة في الدراسة:

تم تحضير محاليل شوارد الحديد الثلاثي وذلك بحل 0.675g من كلوريد الحديد المائي $FeCl_3.6H_2O$ بعد وزنها بدقة. وضعت هذه الكمية في دورق عياري 250mlثم ملئ بمحلول واق عند pH محددة (استخدمت المحاليل الواقية بقيم pH=3-8). تحفظ المحاليل للاستخدام لاحقا.

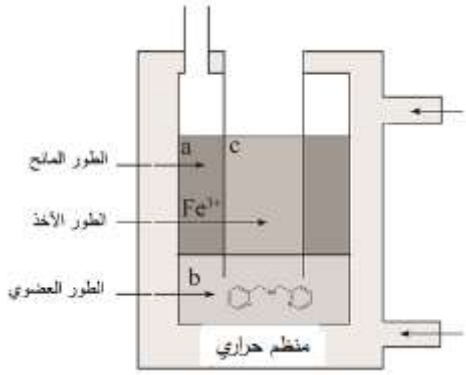
2-2-2- تحديد تركيز شوارد الحديد:

تم اعتماد طريقة التحليل الطيفي لتحديد تراكيز شوارد الحديد الكلية في جميع القياسات وذلك باستخدام محلول يتألف من 1,10 فينانترولين وهيدروكسيل أمين. وتم قياس الامتصاص عند الطول الموجي (510 nm) [11]،[12]. تم إنشاء سلسة عيارية من محاليل شوارد الحديد من أجل تحديد قيمة معامل الامتصاص واستخدامه في تحديد التراكيز.

2-2-3-دراسة حركية النقل:

لدراسة حركية النقل الفعال تم استخدام جهاز زجاجي معد خصيصا لهذا الغرض. يبين الشكل (1) مخطط ذلك الجهاز الذي يتألف من تجويف منظم حراري مائي موصول إلى قميص أسطواني يحيط بالجهاز من جميع الاتجاهات وبداخله اسطوانتان متمركزتان تضمان الطورين المائيين وهما مفتوحتان على تجويف مشترك

في الأسفل يضم الطور العضوي.



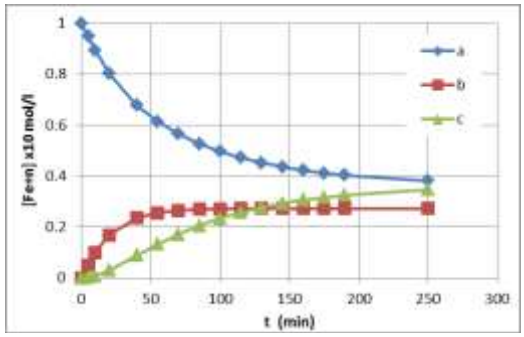
الشكل (1) الجهاز المستخدم في دراسة النقل عبر الأغشية السائلة

يتم ضبط درجة حرارة كل من الجهاز والمحاليل المستخدمة عند درجة حرارة معينة (تستخدم نفس الحجوم من الأطوار الثلاثة) ثم يتم وضع المحل العضوي ومن ثم يسكب المحلول المحتوي على الشوارد والمرتبطة في الأسطوانة المحيطية والمحلول الواقي الخالي من شوارد الحديد في الأسطوانة المركزية ويحرك المحل العضوي بخلاط مغناطيسي صغير. يتم أخذ عينة مقدارها 0.5 مل من المحاليل الثلاثة عند أزمنة محددة ويتم تحليلها لتحديد تركيز شوارد الحديد في كل منها. تستخدم قيم التركيز للدراسة اللاحقة.

3- النتائج والمناقشة:

3-1- الدراسة الحركية:

يبن الشكل (2) منحني تركيز شوارد الحديد خلال عملية النقل عبر الأغشية السائلة في الأوساط الثلاثة (a) الوسط المائي المانح (b) الوسط العضوي (c) الوسط المائي الآخذ. نلاحظ من الشكل (2) والجدول (1) أن تركيز شوارد الحديد يتناقص بشكل تدريجي في الوسط المانح حتى يستقر تقريباً عند قيمة معينة أما في الطور الآخذ فيتزايد بشكل تدريجي ويستقر عند نفس التركيز النهائي للمانح تقريباً بينما يتزايد في الطور العضوي حتى قيمة عظمى ليستقر بعدها على قيمة محددة.



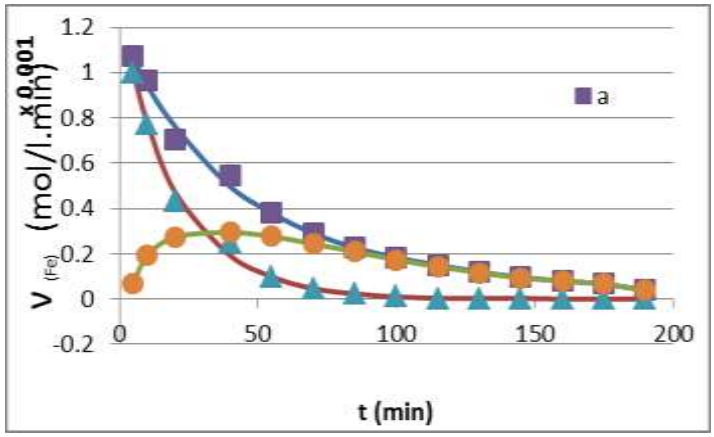
الشكل (2) منحني تركيز شوارد الحديد بدلالة الزمن خلال عملية النقل.

الجدول (1) قيم تراكيز شوارد الحديد في الأطوار الثلاثة خلال عملية النقل.

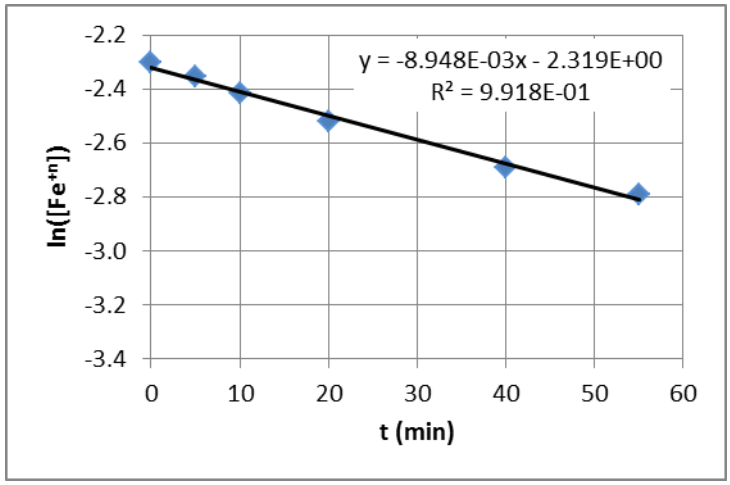
c (المحلول الآخذ) Cx10 : mol/l	b (المحلول العضوي) Cx10: mol/l	a (المحلول المانح) Cx10 mol/l	t (min)
0	0	1	0
0.001	0.050	0.949	5
0.007	0.100	0.893	10
0.029	0.168	0.803	20
0.088	0.235	0.678	40
0.132	0.255	0.613	55
0.171	0.264	0.564	70
0.205	0.269	0.526	85
0.234	0.271	0.496	100
0.257	0.272	0.471	115
0.277	0.272	0.451	130
0.292	0.273	0.435	145
0.305	0.273	0.422	160
0.316	0.273	0.411	175
0.325	0.273	0.402	190
0.346	0.273	0.381	250

حسبت سرعة الانتقال من حساب ميل المماسات في كل نقطة من المنحني المبين بالشكل(2) باستخدام الدالة (Slope) في برنامج Microsoft Excel2007, يبين الشكل (3) منحنيات سرعة التفاعل. نلاحظ أن سرعة استهلاك شوارد الحديد في المحلول المانح تكون كبيرة وتتناقص تدرجياً وهذا يتفق مع وجود تركيز كبير لشوارد الحديد, تتناقص سرعة ظهور شوارد الحديد في الطور العضوي بشدة وذلك بسبب توازن انتقال شوارد الحديد من الطور المانح إلى العضوي مع انتقاله من العضوي إلى المانح وتبلغ السرعة قيمة الصفر بعد زمن قدره 150 دقيقة ويصبح تركيز شاردة الحديد في الطور العضوي ثابتا بسبب تساوي سرعة اكتسابه من الطور المانح

وخسارته إلى الطور الآخذ، في حين أن سرعة ظهور شوارد الحديد في الطور الآخذ تزداد مع مرور الزمن حتى قيمة عظمى ثم تعود للانخفاض والسبب في ذلك تأثير التوازن الذي يسببه عودة الحديد من الطور الآخذ للطور العضوي.



الشكل (3) منحنيات سرعة الانتقال اللحظية لشوارد الحديد في الأطوار الثلاثة



الشكل (4) منحني لوغاريتم تركيز شوارد الحديد في الطور المانح (a) مع الزمن

يبين الشكل (4) منحني لوغاريتم تركيز شوارد الحديد في الطور المانح مع الزمن في بداية عملية النقل حيث يمكن إهمال قيمة الانتقال العكسي للحديد، ويمثل بالعلاقة:

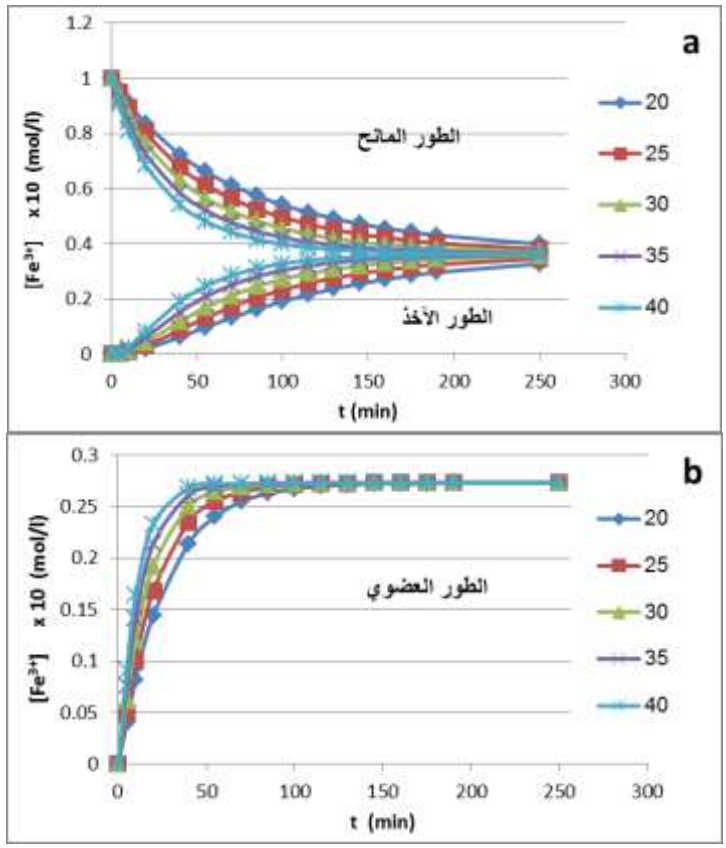
$$\ln([Fe^{3+}])=Kt + \ln([Fe^{3+}]_0)$$

مما يؤكد أن عملية انتقال الشوارد المعدنية من الطور المانح إلى الطور

العضوي تكون من المرتبة الأولى بالنسبة شوارد الحديد وقد بلغت قيمة ثابت السرعة الظاهري للانتقال ($8.948E\text{-}3\ min^{-1}$).

3-2- دراسة تأثير درجة الحرارة:

درس تأثير درجة الحرارة من خلال دراسة تركيز شوارد الحديد في الأطوار الثلاث مع مرور الزمن، يبين الشكل (5) منحنيات التركيز في الأطوار الثلاث عند درجات حرارة مختلفة.



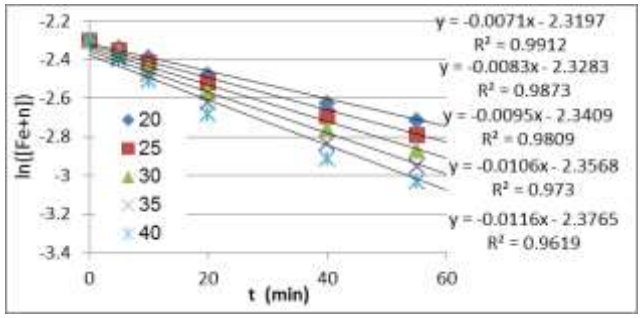
الشكل (5) منحنيات التركيز في الأطوار الثلاثة عند درجات حرارة مختلفة

نلاحظ من الشكل (5-a) و(5-b) أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى نقصان الزمن اللازم للوصول إلى حالة التوازن ولا يؤثر بشكل فعليا على حالة التوازن، كما أن رفع درجة الحرارة لا يزيد من كمية الشوارد المحتبسة ضمن الطور العضوي.

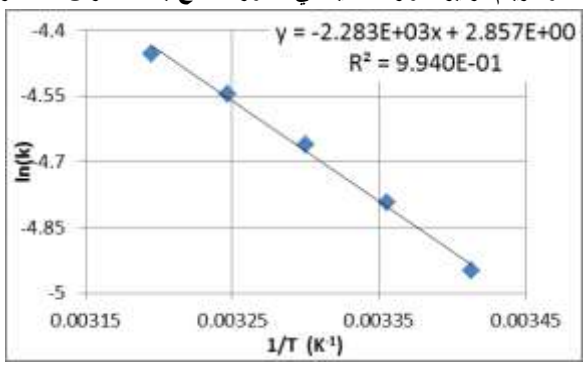
حسبت ثوابت السرعة الظاهرية للانتقال عند درجات حرارة مختلفة من أجل تمثيل

علاقة أرينيوس: $\ln(K)=\ln(A)-Ea/RT$

وحددت طاقة التنشيط الظاهرية للانتقال وثابت ارينيوس منها. يبين الشكل (6) منحنيات لوغاريتم تركيز شوارد الحديد في الطور المانح بدلالة الزمن عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (6) منحنيات لوغاريتم تركيز شوارد الحديد في الطور المانح بدلالة الزمن عند درجات حرارة مختلفة



الشكل (7) منحني تمثيل علاقة ارينيوس لثابت السرعة الظاهري

الجدول (2) قيم ثابت سرعة الظاهري للنقل عند درجات حرارة مختلفة

T(ºC)	T(K)	k (min^{-1})	1/T (K^{-1})	lnk
20	293	7.081E-03	0.003413	-4.95034
25	298	8.277E-03	0.0033557	-4.79432
30	303	9.459E-03	0.0033003	-4.66076
35	308	1.060E-02	0.0032468	-4.54694
40	313	1.165E-02	0.0031949	-4.4528

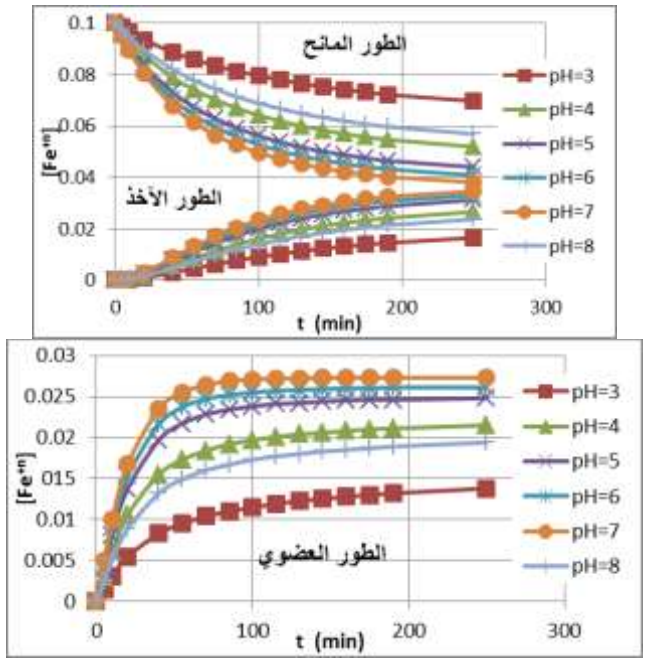
يبين الشكل (7) منحني لوغاريتم ثابت سرعة الانتقال الظاهري بدلالة مقلوب درجة الحرارة (علاقة ارينيوس). بلغت قيمة طاقة التنشيط الظاهرية للانتقال (18.98kJ/mol) وبلغ ثابت ارينيوس له ($2.857\ min^{-1}$).

3-3- دراسة تأثير pH الوسط:

3-3-1- دراسة تأثير pH المحلول المانح:

درس تأثير pH المحلول المانح على سرعة انتقال شوارد الحديد حيث استخدم محلول آخذ معتدل. يبين الشكل (8) منحنيات تغيرات تركيز شوارد الحديد للمحاليل الثلاث بتابعية الزمن عند قيم مختلفة ل pH الوسط.

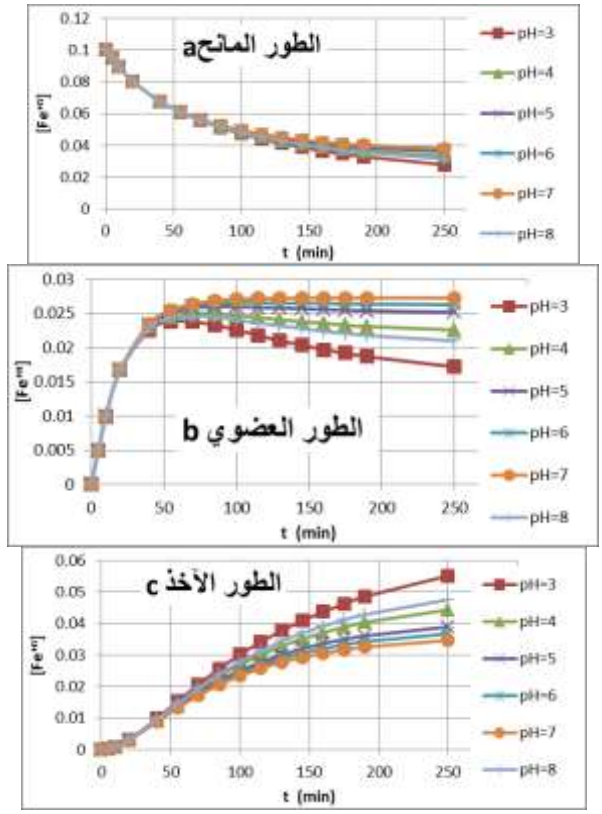
نلاحظ من الشكل (8) أن الوسط المعتدل (pH=7) هو الوسط الأمثل بالنسبة للطور المانح ويعود السبب في ذلك غالبا لإمكانية تكون معقد غير مشحون يمكنه الانتقال إلى الطور العضوي في حين أن زيادة قيمة الـpH يمكن أن تؤدي إلى نزع بروتون إضافي من المرتبطة ويصبح المعقد مشحونا سلبا، كما أن نقصان قيمة pH من شأنه أن يثبت البروتون ويعطي معقداً مشحوناً إيجاباً وفي الحالتين يقل عبور المعقد إلى الطور العضوي ويضعف سرعة النقل، كما أن قيمة التركيز المحتبس في الطور العضوي يزداد مع زيادة سرعة النقل بتأثير pH المحلول المانح.



الشكل (8) منحنيات تغيرات تركيز شوارد الحديد للمحاليل الثلاثة بدلالة الزمن عند قيم مختلفة من pH الطور المانح

3-3-2- دراسة تأثير pH المحلول الآخذ:

درس تأثير pH المحلول الآخذ على سرعة انتقال شوارد الحديد حيث استخدم محلول مانح معتدل، يبين الشكل (9) منحنيات تغيرات تركيز شوارد الحديد للمحاليل الثلاث بتابعية الزمن عند قيم مختلفة لـ pH الوسط للمحلول الآخذ.



الشكل (9) منحنيات تغيرات تركيز شوارد الحديد للمحاليل الثلاثة بتابعية الزمن عند قيم مختلفة لـpH الوسط للمحلول الآخذ

نلاحظ من الشكل (9) أن تغير pH المحلول الآخذ يؤثر كثيراً في عملية النقل حيث يؤدي انخفاضها أو ارتفاعها عن القيمة pH=7 إلى زيادة مردود عملية الانتقال وعدم الوصول لحالة التوازن عند تساوي التركيزين كما في الحالة العامة ويعود السبب لتفكك المعقد المتشكل إثر انتقاله من الطور العضوي للطور الآخذ مما يسبب انخفاضا في تركيز المعقد الذي يؤثر في توازن الأنواع الكيميائية عبر الأطوار فتستمر عملية النقل، كما ساهم ذلك في خفض كمية شوارد الحديد المحتبسة ضمن

الطور العضوي. إن الشرط الامثل هو عندما تكون pH=3 (مع العلم أنه لم تتم دراسة قيم منخفضة لـ pH المحلول وذلك لأن الانخفاض الشديد لقيم pH قد تزيد بشكل مفرط من انحلال المرتبطة الأمينية لتشكيلها شاردة أمونيوم وهذا يثبط عملية النقل). بعد دراسة الشروط السابقة يمكن القول إن عملية النقل تصل للمردود الأفضل (55%) عندما يكون pH=7 للمحلول المانح و pH=3 للمحلول الآخذ.

4- الاستنتاجات:

- بينت الدراسة الحركية ان عملية النقل من المرتبة الأولى ظاهريا بالنسبة لشوارد الحديد وقد بلغت قيمة ثابت السرعة ($8.948E\text{-}3\ min^{-1}$) عند درجة الحرارة 25ºC و pH=7.
- درس تأثير درجة الحرارة على عملية النقل وقد وجد أن رفع درجة الحرارة يقلل من الزمن اللازم للوصول إلى حالة التوازن، كما بلغت قيمة الطاقة التنشيطية الظاهرية لعملية الانتقال (18.98kJ/mol) وبلغ ثابت ارينيوس له (2.857 min^{-1}).
- يؤدي تغير pH المحلول المانح إلى تغير في سرعة الوصول لحالة التوازن دون أن يؤثر في حالة التوازن النهائية، ويكون الانتقال أسرع ما يمكن عندما pH=7.
- لا يؤدي تغير pH المحلول الآخذ إلى تغير سرعة الوصول لحالة التوازن، في حين يؤدي لتغير الكمية المنتقلة من الشوارد ونحصل على أكبر مردود انتقال (55%) عندما pH=3 وكان عندها أخفض كمية محتبسة في الطور العضوي. والشروط المثلى لعملية النقل هي pH=7 في المحلول المانح و pH=3 للمحلول الآخذ.

5- المراجع:

1. Jonsson, J. A and Matiasson, L. (1992). "**Supported liquid membrane techniques for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis**". TrAC, 11, 106.
2. Sirlin, C. Burgard, M. and Leroy, M. J. F. (1990). "**Silver nitrate refining using supported liquid membranes**". J. Membr. Sci, 54, 299.
3. Shamsipur, M..Soleimanpour, A. Akhond, M. Sadeghi, H and

Naseri M. A. (2001). "**Improvement in signal reliability when measuring l-glutamate released from cultured cells using multi-channel microfabricated sensors Anal**". Chim. Acta., 450, 174.

4. Mashhadizadeh, M. H. Pour Taher, E. I and Sheikhshoaie I. (2007). "**A novel Mn^{2+} PVC membrane electrode based on a recently synthesized Schiff base Talanta"**., 72, 1088
5. Pavel, K., Martin, B,. Zdenìk, T., Milan, N. 1998. "**Iron (III) salen and saloph Schiff bases bridged by dicarboxylic acids**". chemicaacta (37).
6. Luo, F., Li, D. & Wu, Y. (2004). "**Extraction and separation of cadmium(II), iron (II), zinc (II), and europium (III) by CYANEX 302 solutionsusing hollow fiber membrane modules. Solvent Extr. Ion Exch**"., 22, 105-120.
7. هيئـة المقـايس والمواصـفات السـورية, 2007, المواصـفة القياسـية رقـم (45) لعـام (2007) الخاصة بتركيز الشوارد في مياه الشرب, سورية.
8. Zaharia I., Diaconu I., Ruse E., Nechifor G., (2012) **THE TRANSPORT OF 3-AMINOPHENOL THROUGH BULK LIQUID MEMBRANE IN THE PRESENCE OF ALIQUAT 336**, DJNB Vol. 7, No. 3,pp. 1303 – 1314
9. Zhang B., Gozzelino G., Dai Y., (2002) , **A non-steady state model for the transport of iron(III) across n-decanol supported liquid membrane facilitated by D2EHPA**, Journal of Membrane Science 210, pp103–111
10. Routasalo, T., Helaja, J., Kavakka, J., & Koskinen, A. M. P. (2008). **Development of bis(2-picolyl)amine-zinc**
11. **chelates for imidazole receptors**. European Journal of Organic Chemistry, (18), 3190-3199.
12. Skoog D.A., Holler F.J. and Crouch S.R., 2007, **Principles of Instrumental Analysis**, Thomson Higher Education. pp 383-390.