اثر ایزوتوپی استرانسیم در سیستم استخراجی جامد-مایع با استفاده از جاذب پلی‌مری عامل شده با کریپتاند [۲,۲,۲]

احسان ذوالفنون*

پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران - ایران

*Email: ezolfonoun@aeoi.org.ir

مقاله‌ی فنی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۸/۲۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۴/۱۱

چکیده

استفاده از لیگاندهای حلقوی یکی از روش‌های نسبتاً جدید جداسازی ایزوتوپی می‌باشد. اثرهای تاجی و کریپتاند، بیش‌ترین کاربرد را در این‌گونه جداسازی‌ها داشته‌اند. کریپتاند [۲,۲,۲] یکی از ترکیبات خانواده کریپتاند می‌باشد که برای تشکیل کمپلکس انتخابی با برخی کاتیون‌ها به کار رفته است. یکی از قابلیت‌های کریپتاند تفاوت سرعت و پایداری پیوند آن‌ها با ایزوتوپ‌های مختلف یک عنصر می‌باشد. این پدیده که به اثر ایزوتوپی معروف است سبب توانایی این ترکیبات برای جداسازی ایزوتوپ‌ها می‌شود. در این پروژه اثر ایزوتوپی استرانسیم در سیستم استخراجی جامد-مایع با استفاده از جاذب پلی‌مری مریفلد عامل‌دار شده با کریپتاند [۲,۲,۲] مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهای مؤثر بر فاکتور جداسازی شامل نوع آنیون، غلظت استرانسیم، زمان تعادل، زمان بازیابی، pH و دما مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. نتایج نشان دادند فاکتور جداسازی با جرم ایزوتوپ رابطه عکس داشته و برای ایزوتوپ‌های سبک‌تر، این فاکتور بیش‌تر می‌باشد. تحت شرایط بهینه، فاکتور جداسازی برای ایزوتوپ‌های $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ، $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ و $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ به ترتیب ۱,۰۲۸، ۱,۰۱۷ و ۱,۰۱۴ به دست آمد.

کلیدواژه‌ها: استرانسیم، اثر ایزوتوپی، کریپتاند [۲,۲,۲]، رزین پلی‌مری

Strontium isotope effect on Solid-Liquid extraction system using a polymer resin with 2.2.2-Cryptand anchor groups

E. Zolfonoun*

Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

Technical Paper

Received 18.11.2018, Accepted 2.7.2019

Abstract

The chemical isotope exchange with macrocyclic polyethers is one of the relatively new methods for isotope separation. These separations are based on the phenomenon of isotope effect, in which the kinetic and the stability of the complex formation between the ligand and the isotopes of an element are different. In particular, crown ethers and cryptands, with high affinity and size selectivity for some metal ions, have been investigated for isotope separation in various extraction processes. In the present study, the isotope effect in a solid-liquid extraction of strontium with Merrifield resin having 2.2.2-Cryptand anchor groups was investigated. The effects of various experimental parameters such as pH, concentration of strontium, type of anion, equilibrium time, and temperature on the separation factor of strontium isotopes were studied and discussed. The results showed that the separation factor had an inverse correlation with the isotope mass and for the lighter isotopes this factor was greater. Under the optimum conditions, the separation factors for $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, and $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ were 1.028, 1.017, and 1.014, respectively.

Keywords: Strontium, Isotope effect, 2.2.2-Cryptand, Polymer resins

۱. مقدمه

استرانسیم به حالت طبیعی دارای چهار ایزوتوپ پایدار ^{88}Sr (۸۲/۵۸٪)، ^{87}Sr (۷/۰٪)، ^{86}Sr (۹/۸۶٪)، ^{84}Sr (۰/۵۶٪) می باشد. از میان این ایزوتوپ ها، ^{87}Sr هم به صورت طبیعی در پوسته زمین وجود دارد و هم از تلاشی ایزوتوپ رادیواکتیو ^{87}Rb با نیمه عمر 4.88×10^{10} سال به وجود می آید. بسته به موقعیت، نسبت ایزوتوپی $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ می تواند با یک فاکتور بیش از پنج تغییر کند. از این رو اندازه گیری نسبت ایزوتوپی $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ به عنوان یکی از شاخص های مهم در علم زمین شناسی و سن سنجی به کار می رود [۱]. شانزده ایزوتوپ رادیواکتیو از استرانسیم به وسیله واکنش های هسته ای تشکیل می شوند که پایداری آن ها استرانسیم-۹۰ با نیمه عمر ۲۸ سال می باشد. چهار ایزوتوپ پایدار استرانسیم دارای کاربردهای متعددی در علوم و صنایع مختلف می باشند که از آن جمله می توان به تولید رادیونوکلیدهای مورد استفاده در پزشکی هسته ای مانند ^{86}Y و ^{85}Sr ، سنجش سطح مقطع در تولید برخی رادیوایزوتوپ ها و به کارگیری به عنوان ردیاب در مطالعات سن سنجی و زمین شناسی اشاره کرد [۱]. از این رو جداسازی ایزوتوپ های استرانسیم از اهمیت بالایی برخوردار است [۲].

در حال حاضر متداول ترین روش جداسازی ایزوتوپی شامل استفاده از روش های فیزیکی مانند سانتریفیوژ گازی و نفوذ گازی می باشد. با توجه به دشواری و همچنین هزینه بالای این روش ها، توسعه روش های ساده تر برای این منظور از اهمیت زیادی برخوردار است. با توجه به کم هزینه تر بودن، در دسترس بودن و ساده تر بودن روش های شیمیایی نسبت به روش های فیزیکی، توسعه این روش ها جهت جداسازی های ایزوتوپی بسیار مناسب خواهد بود [۳].

اترهای تاجی^۱، که اولین بار توسط پدرسون^۲ در سال ۱۹۶۷ سنتز شدند [۴-۵]، مولکول های چند اتری حلقوی هستند که در ساختار آن ها چند هترو اتم (سه یا بیش تر) در کنار اتم های کربن در یک ساختار تک حلقه ای در کنار هم قرار گرفته اند. ویژگی اصلی اترهای تاجی قابلیت آن ها در تشکیل کمپلکس های گزینش پذیر با محدوده وسیعی از گونه های یونی

و خنثی در حلال های مختلف است. توانایی اترهای تاجی در تشکیل کمپلکس های پایدار و گزینش پذیری بالا، مخصوصاً برای یون های فلزی عناصر قلیایی و قلیایی خاکی، به علت داشتن چندین سایت شناسایی و وجود یک حفره آب دوست که با پوشش چربی دوست احاطه شده می باشد. کریپتاند ها خانواده ای از لیگاندهای حلقوی چند دندانه می باشند که برای تعداد زیادی از کاتیون ها به کار رفته اند [۶]. این ترکیبات آنالوگ سه بعدی اترهای تاجی محسوب می شوند که نسبت به آن ها کمپلکس های انتخابی تر و قوی تر با یون های میهمان تشکیل می دهند. حفره داخلی سه بعدی کریپتاند یک سایت پیوندی برای یون های میهمان فراهم می کنند. کریپتاند های [۲،۲،۲] و [۲،۲،۱] مهم ترین گونه از این ترکیبات می باشند. کمپلکس تشکیل شده بین کریپتاند و میهمان کاتیونی کریپتات نامیده می شود. کریپتاند ها با بسیاری از کاتیون های سخت مانند یون آمونیم، فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و همچنین لانتانیدها تشکیل کمپلکس پایدار می دهند. بر خلاف اترهای تاجی، کریپتاند هم از طریق گروه های دهنده اکسیژن و هم از طریق گروه های دهنده نیتروژن با یون میهمان تشکیل پیوند می دهند [۷]. قابلیت تشکیل پیوند سه بعدی کریپتاند موجب افزایش انتخاب گری و همچنین توانایی ایجاد تمایز در برقراری پیوند با یون های قلیایی مانند سدیم و پتاسیم می شود [۸].

یکی از قابلیت های اترهای تاجی و کریپتاند ها تفاوت در قابلیت تشکیل پیوند آن ها با ایزوتوپ های مختلف یک عنصر می باشد. این امر سبب توانایی این ترکیبات برای جداسازی ایزوتوپی می شود. به دلیل این که اترهای تاجی و کریپتاند ها به طور خاص توانایی تشکیل کمپلکس های انتخابی و پایدار با فلزات قلیایی و قلیایی خاکی را دارا می باشند، جداسازی های ایزوتوپی بیش تر با این دسته از فلزات گزارش شده است. تفاوت در خواص ایزوتوپ های یک عنصر اثر ایزوتوپی^۳ نامیده می شود. منشأ یک اثر ایزوتوپی معمولاً یک پدیده فیزیکی است که می تواند بر پدیده های شیمیایی ایزوتوپ ها تأثیر بگذارد [۹]. به عنوان مثال انرژی ارتعاشی مولکول های دو اتمی به جرم دو اتم بستگی دارد و بنابراین این انرژی برای مولکول های دارای

1. Crown Ethers
2. Pedersen

3. Isotope Effect

مایع، دو روش مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ اولین روش استفاده از رزین‌های تعویض کاتیون- پلی‌اتر محلول است. این سیستم‌ها شامل استفاده از یک رزین تعویض کاتیونی اسیدی مانند Dowex50 و محلول حاوی پلی‌اتر می‌باشند. این سیستم نخستین بار برای جداسازی ایزوتوپ‌های ^{24}Na و ^{22}Na با استفاده از کریپتاندهای $[2,1,1]$ ، $[2,2,1]$ و $[2,2,2]$ به کار رفت [۱۴]. روش دوم مبنی بر استفاده از رزین‌های تعویض یون با گروه‌های پلی‌اتر متصل شده است. در این سیستم‌ها گروه‌های عاملی پلی‌اتر به رزین پلی‌مری متصل شده‌اند. برتری اصلی این رزین‌ها نسبت سیستم قبل، ساده‌تر بودن مرحله شویش در آن‌ها است [۱۵، ۱۶]. در مطالعه حاضر جداسازی ایزوتوپی استرانسیم با استفاده از جاذب پلی‌مری عامل‌دار شده با کریپتاند $[2,2,2]$ مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲. بخش تجربی

۲.۱ مواد شیمیایی

همه مواد مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و بدون خلوص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. برای تهیه محلول استاندارد استرانسیم با غنای ایزوتوپی طبیعی با غلظت 1000 mg.L^{-1} ، مقدار مناسب از نمک کلرید استرانسیم (ساخت شرکت فلوکا) توزین شده و سپس در آب مقطر بدون یون حل شده و به حجم ۱۰۰ mL رسانده شد. سایر مواد مورد استفاده نیز ساخت کارخانه مرک آلمان می‌باشند.

۲.۲ دستگاه‌ها

اندازه‌گیری محتوای ایزوتوپی استرانسیم با دستگاه طیف‌سنجی جرمی با پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) ساخت شرکت GBC مدل OPTIMASS 8000 انجام پذیرفت. تجزیه‌گر جرمی در این دستگاه از نوع زمان پرواز می‌باشد. برای اندازه‌گیری غلظت استرانسیم در محلول، از دستگاه جذب اتمی Spectra AA 200 ساخت شرکت واریان مجهز به لامپ دوتریم برای تصحیح خط زمینه استفاده شد.

۳.۲ رزین پلی‌مری Kryptofix 222B

رزین‌های پلی‌مری که به آن‌ها کریپتاندهای $[2,2,2]$ و $[2,2,1]$ متصل شده‌اند به شکل تجاری در دسترس می‌باشند.

ایزوتوپ‌های مختلف متفاوت خواهد بود. معمولاً نتیجه یک اثر ایزوتوپی به عنوان تمایز ایزوتوپی^۱ نامیده می‌شود. به طور کلی جداسازی‌های ایزوتوپی در سیستم‌های شیمیایی به دو دسته طبقه‌بندی می‌شوند: تمایز سینتیکی و تمایز تعادلی [۹-۱۰]. نوع نخست تمایز به دلیل تفاوت سرعت واکنش ایزوتوپ‌های مختلف می‌باشد و نوع دوم به تفاوت در سطح فعالیت ایزوتوپ‌های مختلف وابسته است. بنابراین اساس جداسازی ایزوتوپی در سیستم‌های تشکیل کمپلکس به دو دسته تقسیم می‌شود:

۱. تفاوت در سرعت واکنش کمپلکس و یا دکمپلکس شدن ایزوتوپ‌ها

۲. تفاوت در سطح فعالیت ایزوتوپ‌ها در ترکیبات کمپلکس

امروزه تعداد زیادی از اترهای تاجی و کریپتاندها به طور تجاری در دسترس می‌باشند. بنابراین محدودیتی در استفاده از پلی‌اترها برای جداسازی‌های ایزوتوپی در فاز مایع و یا جامد وجود ندارد. این جداسازی‌ها می‌تواند هم به صورت مایع-مایع و هم به صورت مایع-جامد صورت پذیرد. اولین گزارش برای جداسازی ایزوتوپ‌های پایدار با لیگاندهای حلقوی به ایزوتوپ‌های کلسیم باز می‌گردد. در سال ۱۹۷۶ جیپسون^۲ و دویت^۳ برای نخستین بار جداسازی ایزوتوپی بین ایزوتوپ‌های ^{40}Ca و ^{44}Ca را در یک سیستم استخراج مایع-مایع با یک پلی‌اتر حلقوی گزارش کردند [۱۱]. در سال ۱۹۷۷ جداسازی ایزوتوپ‌های اورانیم با استفاده از اترهای تاجی گزارش شد [۱۲-۱۳]. به طور کلی جداسازی‌های ایزوتوپی با استفاده لیگاندهای حلقوی با دو روش استخراج مایع-مایع و استخراج جامد-مایع انجام می‌پذیرد. استخراج با فاز جامد نسبت به استخراج مایع-مایع سریع‌تر است و عموماً بازدهی بالاتری دارد. هم‌چنین این نوع استخراج را می‌توان به سادگی اتوماتیک کرد. این نوع استخراج بسیاری از مشکلات استخراج مایع-مایع از قبیل تشکیل امولسیون در حین استخراج، لزوم استفاده از لوازم شیشه‌ای سنگین و هزینه بالا را ندارد. هم‌چنین حجم حلال‌های آلی مورد استفاده در این روش به مراتب کمتر می‌باشد. برای انجام جداسازی‌های ایزوتوپی با سیستم جامد-

1. Isotope Fractionation
2. Jepsen
3. DeWitt

۳. نتایج و بحث

فاکتور جداسازی α برای ایزوتوپ‌های استرانسیم به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{[^M Sr]}{[^{88} Sr]}\right)R}{\left(\frac{[^M Sr]}{[^{88} Sr]}\right)aq} \quad (1)$$

در این رابطه $^M Sr$ بیان‌گر ایزوتوپ‌های $^{86} Sr$ ، $^{84} Sr$ و $^{87} Sr$ و

$\left(\frac{[^M Sr]}{[^{88} Sr]}\right)R$ و $\left(\frac{[^M Sr]}{[^{88} Sr]}\right)aq$ نسبت ایزوتوپی $^M Sr$ به $^{88} Sr$

در فازهای رزین و محلول می‌باشد. از آن‌جا که در این سیستم جهت غنی‌سازی به سمت ایزوتوپ‌های سبک‌تر است، سنگین‌ترین ایزوتوپ که ایزوتوپ $^{88} Sr$ می‌باشد به عنوان ایزوتوپ مرجع در نظر گرفته شده و غنی‌سازی سایر ایزوتوپ‌ها نسبت به این ایزوتوپ سنجیده می‌شود. شکل ۲ تغییرات فاکتور جداسازی را برای ایزوتوپ‌های استرانسیم نمایش می‌دهد.

همان‌طور که مشخص است، فاکتور جداسازی برای ایزوتوپ‌های سبک‌تر بیش‌تر است که به دلیل سینتیک سریع‌تر واکنش کمپلکس شدن و هم‌چنین پایداری بیش‌تر کمپلکس تشکیل شده می‌باشد. بیش‌ترین مقدار فاکتور جداسازی برای ایزوتوپ $^{84} Sr$ و برابر با ۱/۰۱۸ به دست آمد.

شکل ۲. نمودار تغییرات فاکتور جداسازی برحسب جرم ایزوتوپ (دمای محلول: $25^\circ C$ ، $pH=6$).

این رزین‌ها تحت نام تجاری پلی‌مر Kryptofix 221B و پلی‌مر Kryptofix 222B به فروش می‌رسند. رزین پلی‌مری مورد استفاده در این جاذب‌ها از نوع مریفیلد^۱ می‌باشد. این رزین کو پلی‌مری از استایرن و کلرومتیل استایرن می‌باشد که به وسیله دی ونیل بنزن سه‌بعدی شده است. گروه عاملی کریپتاند به وسیله پیوند شیمیایی به رزین متصل شده است. در شکل ۱ ساختار پلی‌مر مریفیلد و گروه عاملی کریپتاند نشان داده شده است.

۴.۲ روش انجام آزمایش

ابتدا جهت رفع آلودگی‌های احتمالی، رزین چندین بار با آب مقطر بدون یون شسته می‌شود. پس از این مرحله، ۱۰ mL از محلول استرانسیم ۰/۱ مولار با ۰/۵ g از رزین تماس داده شده و مخلوط در داخل یک شیکر قرار داده و برای مدت ۴۵ دقیقه هم زده می‌شود. سپس رزین به وسیله کاغذ صافی از محلول جدا می‌شود. پس از این مرحله، رزین در تماس با ۲۰ mL آب مقطر بدون یون برای مدت زمان ۵ دقیقه قرار گرفته تا استرانسیم جذب شده بازیابی شود. سپس غلظت استرانسیم در محلول بازیابی شده با استفاده از روش جذب اتمی اندازه‌گیری می‌شود. پس از این مرحله محلول اولیه و محلول بازیابی جهت اندازه‌گیری فراوانی ایزوتوپی استرانسیم با دستگاه ICP-MS مورد آنالیز قرار می‌گیرند.

شکل ۱. (الف) ساختار رزین مریفیلد، (ب) گروه عاملی کریپتاند متصل شده به رزین.

نیترات و کلرید استرانسیم انجام پذیرفت. نتایج در شکل ۳ ارایه شده است. همان طور که از این شکل مشخص است، با استفاده از نمک کلرید استرانسیم، فاکتور جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم بیش تر می‌باشد. این امر احتمالاً به این دلیل است که نمک کلرید استرانسیم قابلیت استخراج پذیری بیشتری نسبت به نمک نیترات استرانسیم داراست.

۲.۱.۳ اثر غلظت استرانسیم

یکی از پارامترهای مؤثر بر میزان فاکتور جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم با کریپتاند، غلظت استرانسیم است. برای بررسی اثر غلظت استرانسیم بر بازدهی جداسازی ایزوتوپی، این میزان در محدوده ۰/۰۰۱ تا ۰/۵ مولار تغییر داده شد. شکل ۴ اثر غلظت استرانسیم را بر فاکتور جداسازی نشان می‌دهد. همان طور که از شکل مشخص است، با افزایش غلظت استرانسیم تا ۰/۱ مولار میزان غنی سازی افزایش می‌یابد. پس از آن با افزایش غلظت فاکتور جداسازی کاهش می‌یابد.

شکل ۳. نمودار تغییرات فاکتور جداسازی برحسب نوع آنیون (دمای محلول: ۲۵ °C، pH=۶).

شکل ۴. نمودار تغییرات فاکتور جداسازی برحسب غلظت استرانسیم (دمای محلول: ۲۵ °C، pH=۶).

واکنش یون استرانسیم با کریپتاند را در فاز محلول می‌توان به صورت زیر نمایش داد:

کمپلکس تشکیل شده از نظر بار خنثی نیست و بنابراین برای جذب و یا استخراج استرانسیم به وسیله حلال‌های آلی و یا رزین‌های پلی‌مری نیاز به آنیون همراه جهت خنثی سازی بار می‌باشد. به عنوان مثال در صورتی که آنیون همراه یون کلرید باشد واکنش را می‌توان به صورت زیر نوشت:

بنابراین واکنش جذب استرانسیم بر روی رزین را می‌توان به صورت زیر نمایش داد که در آن R نشان دهنده رزین است:

از آن جا که لیگاند حلقوی تمایل بیشتری به جذب ایزوتوپ سبک تر دارد، تعادل دیگری در این فرایند به صورت زیر بر قرار می‌شود که در آن H و L به ترتیب نشان دهنده ایزوتوپ سبک تر و سنگین تر است:

به دلیل این که ثابت تعادل این واکنش بیش تر از یک است، ایزوتوپ‌های سبک تر استرانسیم تمایل بیشتری برای جذب شدن بر روی رزین نشان می‌دهند. بنابراین با تماس محلول استرانسیم با رزین اصلاح شده با کریپتاند، ایزوتوپ‌های سبک تر در فاز رزین و ایزوتوپ‌های سنگین تر در فاز محلول غنی می‌شوند [۱۷].

۱.۳ بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر جداسازی

۱.۱.۳ اثر نوع آنیون

یکی از پارامترهای مهم بر میزان فاکتور جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم با این روش، نوع نمک استفاده شده از استرانسیم می‌باشد. از آن جایی که استرانسیم برای استخراج به وسیله رزین اصلاح شده با کریپتاند نیاز به یک آنیون همراه دارد، نوع این آنیون بر فرایند جذب و جداسازی ایزوتوپی تأثیر می‌گذارد. برای این منظور، جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم با دو نمک

شکل ۵. نمودار تغییرات فاکتور جداسازی برحسب pH (دمای محلول: ۲۵ °C، غلظت استرانسیم: ۰/۱ مولار).

۴.۱.۳ اثر زمان تعادل

اثر زمان تماس دو فاز آبی و رزین بر روی فاکتور جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اثر زمان تماس، محلول استرانسیم با غلظت ۰/۱ مولار برای زمان‌های ۵ تا ۶۰ دقیقه با رزین در تماس قرار گرفت. نمودار تغییرات فاکتور جداسازی برحسب زمان تماس در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که از روی شکل مشخص است، با افزایش زمان تماس تا ۴۵ دقیقه میزان غنی‌سازی افزایش می‌یابد و پس از آن ثابت می‌ماند.

۵.۱.۳ اثر زمان بازیابی

اثر زمان بازیابی استرانسیم بر روی فاکتور جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اثر زمان بازیابی، پس از انجام مرحله جذب، آب مقطر بدون یون برای زمان‌های ۵ تا ۳۰ دقیقه با رزین در تماس قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد بازیابی استرانسیم با استفاده از آب مقطر به صورت کامل و بسیار سریع انجام می‌پذیرد و بیش از ۹۸ درصد از استرانسیم جذب شده پس از ۵ دقیقه تماس با آب مقطر بازیابی می‌شود. بیش‌ترین فاکتور جداسازی در زمان ۵ دقیقه مشاهده می‌شود. با افزایش بیش‌تر زمان بازیابی، فاکتور جداسازی کمی کاهش می‌یابد که احتمالاً به دلیل تعادل مجدد استرانسیم بازیابی شده با رزین و غنی‌سازی مجدد بخشی از استرانسیم بازیابی شده می‌باشد.

در توجیه تغییر میزان جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم با تغییر غلظت باید عنوان کرد که همان‌طور که اشاره شد، استرانسیم برای استخراج توسط فاز رزین نیازمند یک آنیون جهت خنثی‌سازی بار می‌باشد. بنابراین استرانسیم اساساً به صورت گونه SrCl_2 جذب می‌شود. در محلول‌های غلیظ یون استرانسیم به آسانی به صورت رابطه زیر استخراج می‌شود:

در محلول‌های رقیق، یون استرانسیم توسط دو واکنش پی در پی استخراج می‌شود:

همان‌طور که مشخص است استخراج استرانسیم از محلول‌های غلیظ با سهولت بیش‌تری صورت می‌پذیرد و بنابراین با افزایش غلظت، فاکتور جداسازی افزایش می‌یابد. اما با افزایش بیش از حد غلظت به دلیل ثابت بودن میزان جاذب، مقدار استرانسیم جذب شده افزایش نمی‌یابد و بنابراین به دلیل افزایش مقدار استرانسیم غنی نشده در فاز آبی، فاکتور جداسازی کاهش می‌یابد [۱۷].

۳.۱.۳ اثر pH محلول

اثر pH محلول بر روی فاکتور جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، pH محلول‌های حاوی استرانسیم بوسیله محلول‌های ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید و آمونیم هیدروکسید از ۲ تا ۸ تغییر داده شد. نمودار تغییرات فاکتور جداسازی برحسب زمان تماس در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، در محدوده pH بین ۵ تا ۷، بالاترین میزان غنی‌سازی مشاهده می‌شود. کاهش در میزان جداسازی در pH‌های پایین‌تر را می‌توان به پروتونه شدن گروه‌های نیتروژن کریپتاند نسبت داد. هم‌چنین کاهش در میزان جداسازی در pH‌های بالاتر را می‌توان به تشکیل گونه‌های هیدرواکسید استرانسیم مرتبط دانست.

همان‌طور که مشخص است، فاکتورهای جداسازی به دست آمده در این روش نسبت به سایر روش‌ها بالاتر است که نشان‌دهنده اثر ایزوتوپی قوی‌تر کریپتاند [۲,۲,۲] برای ایزوتوپ‌های استرانسیم نسبت به سایر لیگاندها و رزین‌ها می‌باشد.

شکل ۷. نمودار تغییرات فاکتور جداسازی برحسب دما ($\text{pH} = 6$ ، غلظت استرانسیم: ۰/۱ مولار).

جدول ۱. شرایط بهینه برای جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم

پارامتر	مقدار بهینه
نوع نمک	SrCl_2
غلظت استرانسیم	۰/۱ M
pH	۷
زمان تعادل	۴۵ min
زمان بازیابی	۵ min
حجم محلول	۱۰ mL
دما	۵ °C
فاکتور جداسازی	
^{84}Sr	۱/۰۲۸
^{86}Sr	۱/۰۱۷
^{87}Sr	۱/۰۱۴

شکل ۶. نمودار تغییرات فاکتور جداسازی برحسب زمان تعادل (دمای محلول: 25°C ، $\text{pH} = 6$ ، غلظت استرانسیم: ۰/۱ مولار).

۶.۱.۳ بررسی اثر دما

اثر دمای محلول بر روی جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم در بازه ۵ تا 50°C مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور پیش از مخلوط کردن محلول نمونه با رزین، محلول به دمای مورد نظر رسانده شده و سپس رزین به محلول اضافه می‌شود. سپس مخلوط نمونه و رزین در همین دما برای زمان مشخص به تعادل می‌رسند. همان‌طور که از شکل ۷ مشخص است، افزایش دما موجب کاهش میزان غنی‌سازی می‌شود. کاهش میزان اثر ایزوتوپی با افزایش دما را می‌توان بدین‌صورت توجیه کرد که افزایش دما سبب افزایش سینتیک واکنش بین کریپتاند و یون استرانسیم می‌شود و در نتیجه موجب کاهش اختلاف بین سرعت واکنش کریپتاند و ایزوتوپ‌های مختلف و در نتیجه کاهش اثر ایزوتوپی می‌شود.

۷.۱.۳ جمع‌بندی پارامترهای مؤثر بر جداسازی ایزوتوپی

در جدول ۱ شرایط بهینه برای جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم به همراه فاکتور جداسازی به دست آمده تحت این شرایط فهرست شده است.

۸.۱.۳ مقایسه با سایر روش‌ها

در جدول ۲ نتایج به دست آمده در این مطالعه با سایر مطالعات انجام شده در رابطه با جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم با استفاده از روش‌های شیمیایی مقایسه شده است.

جدول ۲. مقایسه فاکتورهای جداسازی به دست آمده در این مطالعه با سایر مطالعات انجام شده در رابطه با جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم با استفاده از روش‌های شیمیایی

مرجع	فاکتور جداسازی			سیستم جداسازی
	$^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	$^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	
[۱۷]	۱٫۰۱۵	۱٫۰۰۸	۱٫۰۰۳	استخراج مایع-مایع با استفاده از DC18C6 اثر تاجی حل شده در کلر فرم کروماتوگرافی تعویض یون با استفاده از رزین تعویض کاتیونی جاذب پلی‌مری اصلاح شده با Bis(<i>t</i> -butylcyclohexano)-18-crown-6 جاذب پلی‌مری merrifield اصلاح شده با کریپتاند [۲،۲،۲]
[۱۸]	۱٫۰۰۶	۱٫۰۰۳	۱٫۰۰۱	
[۱۹]	۱٫۰۰۲	۱٫۰۰۰۹	۱٫۰۰۰۵	
مطالعه حاضر	۱٫۰۲۸	۱٫۰۱۷	۱٫۰۱۴	

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، جداسازی ایزوتوپ‌های استرانسیم با استفاده از جاذب پلی‌مری اصلاح شده با کریپتاند [۲،۲،۲] مورد مطالعه قرار گرفت. اثر عوامل مختلف مانند pH، غلظت استرانسیم، زمان تعادل، زمان بازیابی و دما بر روی فاکتور جداسازی مورد بررسی قرار گرفت و مقدار بهینه برای هر یک مشخص شد. تحت شرایط بهینه، فاکتور جداسازی برای نسبت‌های ایزوتوپی $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ، $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ و $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ به ترتیب ۱٫۰۲۸، ۱٫۰۱۷ و ۱٫۰۱۴ به دست آمد. نتایج نشان داد بازدهی جداسازی، به جرم ایزوتوپ‌های استرانسیم بستگی دارد به طوری که با کاهش جرم، فاکتور جداسازی افزایش می‌یابد. افزایش فاکتور جداسازی برای ایزوتوپ‌های سبک‌تر نشان‌دهنده برهم‌کنش قوی‌تر کریپتاند [۲،۲،۲] با ایزوتوپ‌های سبک‌تر استرانسیم است. این موضوع در تطابق با مطالعات پیشین جداسازی ایزوتوپی با لیگاند‌های حلقوی است [۱۹]. برتری مهم این روش نسبت به روش‌های متداول برای جداسازی‌های ایزوتوپی، سادگی انجام فرایند و هزینه پایین‌تر آن می‌باشد.

مراجع

- B. Dietrich, *Cryptands*. In Gokel, G. W. *Comprehensive Supramolecular Chemistry 1*, Oxford, Elsevier, 153–211 (1996).
- D. Landini, et al., *Lipophilic [2.2.2] cryptands as phase-transfer catalysts. Activation and nucleophilicity of anions in aqueous-organic thirteen-phase systems and in organic solvents of low polarity*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2526–2530 (1979).
- P. Krurnbiegel, *Isotopie effekte*, Akademie-Verlag, Berlin, (1970).
- H. Simon, D. Palm, *Isotopeneffekte in der organischen Chemie und Biochemie*, *Angew. Chem.* **78**, 993–1007 (1966).
- B.E. Jepsen, R.J. DeWitt, *Separation of calcium isotopes with macrocyclic polyether calcium complexes*, *Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1175–1177 (1976).
- H. Yande, L. Wenzong, G. Shuqin, *Study of the isotope separation of uranium by extraction method with crown ether*, *Chin. J. Nucl. Sci. Eng.*, **13**, 58–66 (1993).
- W. Xiaoning, L. Wenzong, W. Dexi, *Isotope separation of cerium and uranium with crown ethers*, *J. Nucl. Radiochem.*, **8**, 118–122 (1986).
- A. Knochel, R.D. Wilken, *Isotopie effekte bei der Bildung von Natrium kryptaten*, *J. Radioanal. Chem.*, **32**, 345–356 (1976).
- S. Kopolow, T.E. Hogen Esch, J. Smid, *Poly (vinyl macrocyclic polyethers). Synthesis and cation binding properties*, *Macromolecules*, **6**, 133–142 (1973).
- M.G. Djmalali, P. Burba, K.H. Lieser, *Synthesis und Eigenschaften eines Cellulose uastauschers mit Diaminodibenzo-18-Krone-6 als Ankergruppe*, *Angew. Makromol. Chem.*, **92**, 145–154 (1980).
- K. Nishizawa, et al., *Strontium isotope effect in liquid-liquid extraction of strontium chloride using a crown ether*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **32**, 1230–1235 (1995).
- T. Oi, et al., *Fractionation of strontium isotopes in cation exchange chromatography*, *Sep. Sci. Technol.*, **27**, 631–643 (1992).
- Y. Ban, M. Nomura, Y. Fujii, *Isotope effects of strontium in crown ether chromatography*, *Sep. Sci. Technol.*, **36**, 2165–2180 (2001).
- P. Desmoulins, *Stable Isotopes, Application-Production*, Gif-Sur-Yvette, France, (1994).
- J. Miková, P. DENKOVÁ, *Modified chromatographic separation scheme for Sr and Nd isotope analysis in geological silicate samples*, *J. Geosci.* **52**, 221–226 (2007).
- I.A. Semiokhin, *Chemical methods of stable isotope separation*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **205**, 201–213 (1996).
- C.J. Pedersen, *Cyclic polyethers and their complexes with metal salts*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017–7036 (1967).
- C.J. Pedersen, *The discovery of crown ethers*, *Science*, **241**, 536–540 (1988).
- J.M. Lehn, *Supramolecular chemistry: Concepts and perspectives*, Wiley-VCH Weinheim, (1995).

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.

استناد به این مقاله

احسان ذوالفنون (۱۳۹۹)، اثر ایزوتوپی استرانسیم در سیستم استخراجی جامد-مایع با استفاده از جاذب پلی‌مری عامل شده با کریپتاند [۲،۲،۲]. ۹۲، ۱۸۹-۱۹۶

DOI: 10.24200/nst.2020.1134 Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1134.html