



## سنتز و بررسی کاربرد مایع یونی مغناطیسی تری هگزایل تترا دسیل فسفونیوم تترا کلرو منگنات جهت میکرواستخراج اورانیم با کمک امواج فراصوت

ابوذر اسحاقی<sup>۱</sup>، احسان ذوالفنون<sup>۲\*</sup>، علی غلامی<sup>۱</sup>

۱. گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، صندوق پستی: ۸۷۳۱۷-۵۱۱۶۷، کاشان - ایران

۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

\*Email: ezolfonoun@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۴/۱۶ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۶/۱

### چکیده

کاربرد مایعات یونی مغناطیسی به عنوان حلال در فرایند استخراج در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. برای تهیه این ترکیبات و با هدف به وجود آمدن خاصیت مغناطیسی، فلزات واسطه پارامغناطیس در ساختار مایع یونی مورد نظر وارد می‌شوند. در این تحقیق یک روش سریع بر اساس مایعات یونی مغناطیسی برای استخراج اورانیم از محلول‌های آبی توسعه داده شد. برای این منظور ابتدا مایع یونی مغناطیسی تری هگزایل تترا دسیل فسفونیوم تترا کلرو منگنات ( $[P_6,6,6,14^+]_2[MnCl_4^{2-}]$ ) سنتز و در ادامه از امواج فراصوت به عنوان عامل پخش کننده حلال در فاز آبی استفاده شد. پس از انجام استخراج، مایع یونی با استفاده از یک آهن‌ربای میله‌ای جمع‌آوری شده و پس از استخراج برگشتی غلظت اورانیم اندازه‌گیری گردید. اثر پارامترهای مختلف مانند pH محلول، غلظت لیگاند، زمان استخراج، غلظت نمک و غیره بر روی بازدهی استخراج اورانیم مورد بررسی قرار گرفتند. کارایی این روش بر روی نمونه‌های حقیقی آب دریا، آب چشمه، آب رودخانه و آب چاه مورد بررسی قرار گرفت و درصد بازیابی بالای ۹۵ درصد به دست آمد. نتایج به دست آمده نشان دادند که از این روش به طور موفقیت‌آمیز می‌توان جهت استخراج اورانیم از نمونه‌های آبی حقیقی استفاده کرد.

**کلیدواژه‌ها:** اورانیم، میکرواستخراج، مایع یونی مغناطیسی، امواج فراصوت

## Synthesis and application of the magnetic ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium tetrachloromanganate for the ultrasound-assisted microextraction of uranium

A. Eshaghi<sup>1</sup>, E. Zolfonoun<sup>2\*</sup>, A. Gholami<sup>1</sup>

1. Analytical Chemistry Department, Faculty of Chemistry, University of Kashan, P.O.BOX: 87317-51167, Kashan - Iran

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

Research Article

Received 7.7.2021, Accepted 23.8.2021

### Abstract

Magnetic ionic liquids (MILs) have received increasing attention as solvent systems in various extraction techniques. The MILs are obtained by incorporating high-spin transition metals within the ionic liquids. In this study, a rapid and straightforward approach based on MILs as the extraction phase was developed to extract and separate uranium from water samples. The hydrophobic MILs trihexyltetradecylphosphonium tetrachloromanganate ( $[P_6,6,6,14^+]_2[MnCl_4^{2-}]$ ) was prepared and employed as extraction solvent. The MILs were dispersed into the aqueous sample solution as fine droplets by ultrasonication, and then a rod magnet was used to collect the MIL microdroplets from the aqueous solution. The effect of different experimental parameters such as pH, the complexing agent, the concentration of salt, and sonication time on uranium extraction efficiency were studied and discussed. The practical applicability of the developed method was examined using natural water samples, and the recoveries for the spiked samples were greater than 95 %. The results indicated that the method could be successfully applied to extract and separate uranium from real water samples.

**Keywords:** Uranium, Microextraction, Magnetic ionic liquids, Ultrasound-assisted extraction



## ۱. مقدمه

بر اساس استانداردهای ملی [۱] و بین‌المللی غذا و دارو [۲]، اورانیم به عنوان یک فلز سنگین و سمی [۳] دارای حد مجاز  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  در آب آشامیدنی می‌باشد. از آنجایی که اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم عناصر سنگین در نمونه‌های حقیقی یکی از چالش‌های روش‌های تجزیه‌ای محسوب می‌شود، توسعه روش‌های ساده، سریع و کم هزینه برای این منظور از اهمیت بالایی برخوردار است. با توجه به مقادیر بسیار ناچیز مجاز اورانیم در آب‌های آشامیدنی به دلیل آسیب‌های جبران‌ناپذیر بر سلامتی انسان و با توجه به محدودیت‌های دستگاهی و تکنیکی در آزمایشگاه‌های مختلف کنترل کیفیت، وجود یک مرحله پیش‌تغلیظ و استخراج این عنصر از نمونه‌ها، ضروری و دارای اهمیت می‌باشد.

روش‌های مختلفی برای استخراج اورانیم با زیر رده‌های مختلف وجود دارد که از جمله آن می‌توان به استخراج مایع-مایع<sup>۱</sup> [۴، ۵]، میکرو استخراج مایع-مایع پخشی<sup>۲</sup> [۶، ۷]، میکرو استخراج بر پایه تشکیل امولسیون به کمک امواج فراصوت<sup>۳</sup> [۸]، ریز استخراج با مایع یونی به کمک امواج فراصوت<sup>۴</sup> و استخراج با فاز جامد<sup>۵</sup> [۹] اشاره کرد.

یکی از روش‌های استخراج که در چند سال اخیر توسعه داده شده است، استفاده از مایعات یونی مغناطیسی به عنوان فاز استخراج‌کننده فرایند می‌باشد [۱۰، ۱۱]. مایعات یونی به صورت شبکه سه بعدی از کاتیون‌ها هستند که با نیروهایی مانند پیوندهای هیدروژنی، نیروهای پراکندگی و الکتروستاتیک به هم متصل می‌شوند. مهم‌ترین ویژگی کاتیون این ترکیبات تقارن کم و تمرکز ضعیف بار مثبت است که مانع از تشکیل یک شبکه بلوری منظم شده و موجب کاهش نقطه ذوب نمک به وجود آمده می‌شود. این موضوع باعث فراهم‌شدن محیط مایع غیرآبی در دماهای پایین و در نتیجه امکان انجام واکنش‌های متعدد در آن‌ها می‌شود.

با جایگزین کردن آنیون یک عنصر پارامغناطیس مانند  $\text{FeCl}_4^-$  و  $\text{MnCl}_4^{2-}$  در ساختار مایع یونی، یک مایع یونی جدید حاصل می‌شود که دارای خواص شیمی‌فیزیکی مشابه مایعات یونی مرسوم بوده که علاوه بر آن نسبت به میدان مغناطیسی خارجی نیز پاسخ می‌دهد [۱۲، ۱۳]. پاسخ نسبت به اعمال میدان مغناطیسی خارجی مهم‌ترین ویژگی این مایعات یونی

می‌باشد که موجب می‌شود با استفاده از یک میله مغناطیسی امکان جمع‌آوری سریع و آسان آن وجود داشته باشد. این امر موجب مزایای زیادی از جمله عدم نیاز به استفاده از سانتریفیوژ جهت جداسازی فازها، تسریع و سادگی فرایند می‌شود.

تهیه مایعات یونی مغناطیسی برای اولین بار در سال ۲۰۰۴ گزارش شد [۱۳]. در این مطالعه آنیون مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید با آنیون  $\text{FeCl}_4^-$  جایگزین شد. نتیجه این جایگزینی مایع یونی بود که که نسبت به اعمال میدان مغناطیسی خارجی واکنش نشان می‌داد. پس از آن مایعات یونی مغناطیسی با سایر عناصر پارامغناطیس مانند منگنز، کبالت، گادولینیم و دیسپرسیم تهیه شدند [۱۴].

جیانگ<sup>۶</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۷ برای نخستین بار از یک مایع یونی مغناطیسی به عنوان حلال در فرایند استخراج استفاده کردند [۱۵]. برای این منظور آن‌ها از مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تتراکلرو فرات برای استخراج بنزن استفاده کردند. در سال‌های اخیر مایعات یونی مغناطیسی به عنوان حلال برای استخراج ترکیبات مختلف آلی و هم‌چنین یون‌های فلزی به کار رفته‌اند [۱۶-۱۸].

میکرواستخراج به کمک امواج فراصوت یکی از روش‌های میکرواستخراج مایع-مایع می‌باشد [۸]. در این روش از امواج فراصوت جهت پخش حلال استخراج‌کننده در فاز آبی استفاده می‌شود. استفاده از امواج فراصوت جهت پخش حلال استخراج‌کننده موجب افزایش بازدهی استخراج و هم‌چنین کاهش زمان فرایند می‌شود.

در مطالعه حاضر میکرواستخراج اورانیم از محلول‌های آبی با استفاده از مایع یونی مغناطیسی تری هگزیل تترا دسیل فسفونیوم تترا کلرو منگنات و با کمک امواج فراصوت بررسی شد. مطالعات نشان داده است که نسبت به آنیون  $\text{FeCl}_4^-$ ، آنیون  $\text{MnCl}_4^{2-}$  تمایل کم‌تری به هیدرولیز داشته و در نتیجه پایداری مایع یونی مغناطیسی مربوطه در فاز آبی بیش‌تر است [۱۷، ۱۸].

تأثیر عوامل مختلف بر بازدهی استخراج از جمله حجم مایع یونی مغناطیسی، pH نمونه، زمان استخراج، غلظت لیگاند مورد بهینه‌سازی قرار گرفت. مهم‌ترین نوآوری این روش ترکیب روش میکرواستخراج به کمک امواج فراصوت به عنوان روش استخراجی با مایع یونی مغناطیسی به عنوان حلال استخراج‌کننده می‌باشد که موجب سرعت و بازدهی بسیار بالای استخراج، عدم نیاز به حلال پخش‌کننده و حذف مرحله سانتریفیوژ جهت جداسازی فازها می‌شود.

1. Liquid-Liquid Extraction
2. Dispersive Liquid – Liquid Microextraction
3. Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction
4. Ultrasound-Assisted Ionic Liquid-Based Microextraction
5. Solid Phase Extraction



## ۲. بخش تجربی

## ۱.۲ مواد و دستگاه‌ها

حاوی ۲۰۰ میکرولیتر نیتریک اسید ۲ مولار فرو برده شد. ۲۰۰ میکرولیتر کم‌ترین حجم قابل آنالیز با دستگاه ICP-OES می‌باشد. در نهایت غلظت اورانیم در حلال بازیابی شده با استفاده از دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد. در شکل ۱ نمای شماتیک فرایند انجام استخراج و بازیابی اورانیم نشان داده شده است.

## ۳. نتایج و بحث

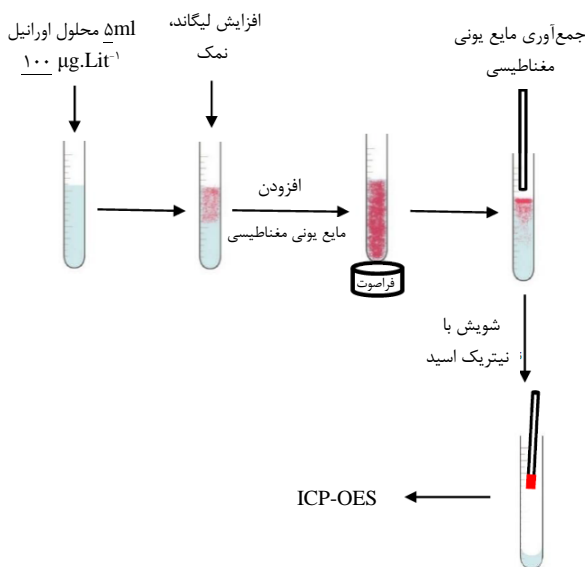
## ۱.۳ صحنه‌گذاری سنتز مایع یونی مغناطیسی

سنتز مایع یونی مغناطیسی مورد نظر، قبل و پس از اجرای فرایند سنتز، با استفاده از تکنیک «طیف‌سنجی مری-فرابنفش»، مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ (الف) طیف «مری-فرابنفش» مربوط به مایع یونی و شکل ۲ (ب) طیف مایع یونی مغناطیسی سنتز شده می‌باشد. جذب در ناحیه ۴۲۵-۴۶۵ نانومتر مرتبط با وارد شدن منگنز در ساختار مایع یونی می‌باشد [۱۸].

## ۲.۳ بررسی پارامترهای مؤثر بر استخراج و اندازه‌گیری اورانیم

## ۱.۲.۳ بررسی اثر pH محلول

تأثیر pH محلول بر فرایند استخراج در محدوده ۳/۰ تا ۱۰/۰ مورد بررسی قرار گرفت. تنظیم pH محلول با استفاده از سدیم هیدروکسید و نیتریک اسید انجام پذیرفت. تغییرات درصد بازیابی بر حسب pH در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۱. فرایند انجام استخراج با مایع یونی مغناطیسی.

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی دیگر مورد استفاده قرار گرفتند. مایع یونی تری هگزیل تترا دسیل فسفونیوم کلراید<sup>۱</sup> از شرکت سیگما تهیه شد. منگنز (II) کلراید، ۲-(۵-برمو-۲-پیریدازو)-۵-(دی اتیل آمینو) فنول<sup>۲</sup> (Br-PADAP)، اتانول و متانول، همگی با خلوص آزمایشگاهی و از شرکت مرک تهیه شدند. اندازه‌گیری غلظت اورانیم با دستگاه طیف‌سنج نشر اتمی-پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) ساخت شرکت پرکین-المر مدل DV ۷۳۰۰ OPTIMA انجام پذیرفت. بررسی صحت سنتز مایع یونی مغناطیسی با استفاده از طیف‌سنج مری-فرابنفش مدل carry-۳ ساخت شرکت وریان انجام شد.

## ۲.۲ سنتز مایع یونی مغناطیسی

سنتز مایع یونی مغناطیسی بر اساس روش ارائه شده در مراجع انجام گرفت [۱۶، ۱۷]. برای سنتز مایع یونی مغناطیسی  $[MnCl_4]^{2-}$  [۱۴، ۶، ۶، ۶]، نمک منگنز (II) کلراید با نسبت مولی ۱ به ۲ به محلول مایع یونی تری هگزیل تترا دسیل فسفونیوم کلراید در متانول اضافه شد. واکنش در دمای اتاق تحت فرایند هم‌زدن ثابت طی ۲۴ ساعت انجام پذیرفت. پس از آن حلال متانول در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تبخیر شد.

## ۳.۲ روش اجرا

ابتدا مقدار ۵ میلی‌لیتر از محلول حاوی  $100 \mu g L^{-1}$  یون اورانیل به یک لوله سانتریفوژ منتقل شده و سپس به آن لیگاند Br-PADAP حل شده در اتانول و میزان ۱ W/V٪ نمک سدیم کلرید اضافه شد. pH محلول در عدد ۶/۰ با استفاده از سدیم هیدروکسید و نیتریک اسید تنظیم شد. در ادامه ۲۰/۰ میلی‌گرم از مایع یونی مغناطیسی با استفاده از یک ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم به محلول اضافه شده و لوله سانتریفوژ داخل یک حمام فراصوت برای مدت ۵ دقیقه قرار گرفت تا فاز استخراج‌کننده در داخل محلول پخش شود. تابش‌دهی امواج فراصوت منجر به پخش مایع یونی و تشکیل یک محلول ابری شکل می‌شود. سپس محلول برای چند دقیقه ساکن نگه داشته شد تا فاز استخراج‌کننده که همان مایع یونی مغناطیسی می‌باشد، به دلیل چگالی کم‌تر نسبت به فاز آبی در سطح محلول جمع شود. با استفاده از یک آهن‌ربای میله‌ای با قدرت ۰/۵ تسلا، فاز آبی از سطح محلول جمع‌آوری گردید. در ادامه جهت بازیابی اورانیم، آهن‌ربای میله‌ای برای مدت ۲ دقیقه در یک لوله سانتریفوژ

1. Trihexyltetradecylphosphonium Chloride
2. 2-5-Bromo-2-Pyridylazo-5-Diethylaminophenol



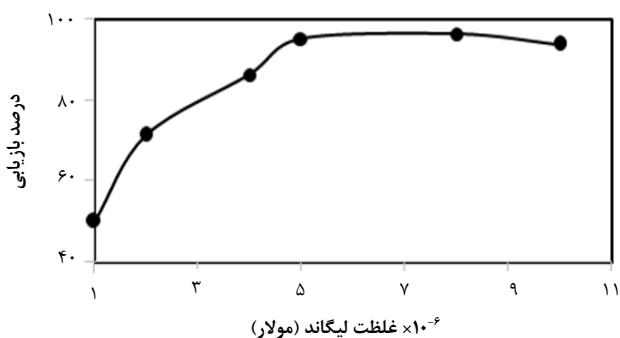
غلظت  $5 \times 10^{-6}$  مولار لیگاند به دست می‌آید. غلظت‌های بالاتر افزایش قابل ملاحظه‌ای بر درصد بازیابی ایجاد نمی‌کند.

### ۳.۲.۳ بررسی مقدار مایع یونی مغناطیسی

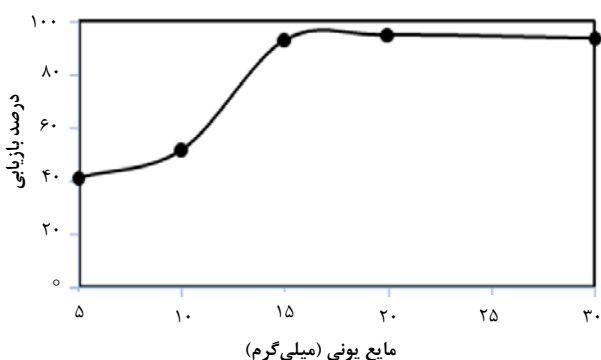
نتایج حاصل از بررسی مقدار مایع یونی مغناطیسی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است از مقدار  $5/0$  تا  $15/0$  میلی‌گرم، درصد بازیابی افزایش می‌یابد و پس از آن تقریباً ثابت باقی می‌ماند. لذا مقدار  $20/0$  میلی‌گرم از مایع یونی مغناطیسی برای آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۴.۲.۳ بررسی اثر زمان تابش‌دهی امواج فراصوت

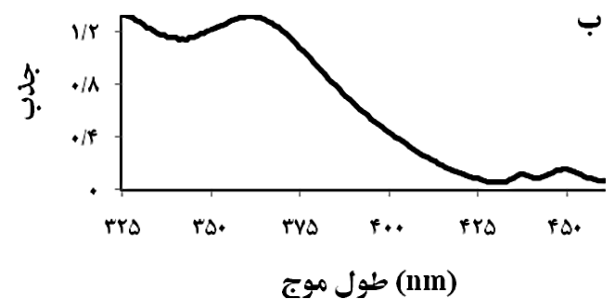
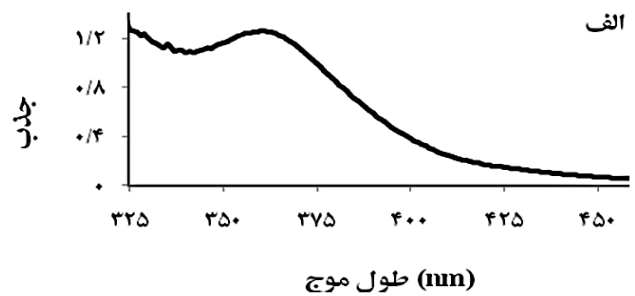
امواج فراصوت، یک تکنیک جدید و بسیار کارا برای پخش حلال استخراج‌کننده در فاز آبی می‌باشد. اثر زمان تابش‌دهی امواج فراصوت بر روی استخراج آنالیت‌ها در محدوده ۱ تا ۱۵ دقیقه بررسی شد. نتایج نشان داد بیش‌ترین مقدار استخراج پس از زمان ۵ دقیقه به دست می‌آید و زمان بیش‌تر تأثیر چشم‌گیری بر بازده استخراج ندارد. بنابراین زمان ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه در سایر آزمایشات به کار گرفته شد.



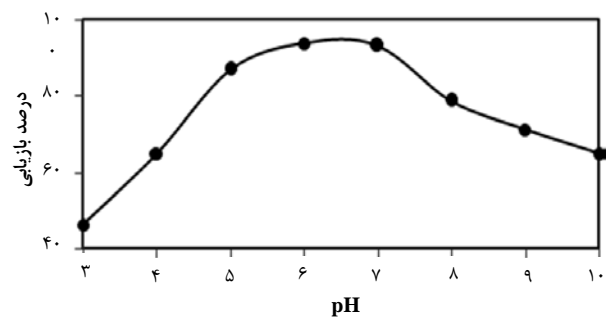
شکل ۳. بررسی اثر غلظت لیگاند بر بازده استخراج اورانیم (غلظت اورانیم:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ، وزن مایع یونی مغناطیسی:  $20/0$  میلی‌گرم، مقدار نمک:  $1/1$ ،  $\text{pH} = 6/0$ ).



شکل ۴. اثر مقدار مایع یونی بر بازده استخراج (غلظت اورانیم:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ، غلظت لیگاند:  $5 \times 10^{-6}$  مولار، مقدار نمک:  $1/1$ ،  $\text{pH} = 6/0$ ).



شکل ۲. الف) طیف «مریی-فرابنفش» مربوط به مایع یونی، ب) طیف «مریی-فرابنفش» مربوط به مایع یونی مغناطیسی.



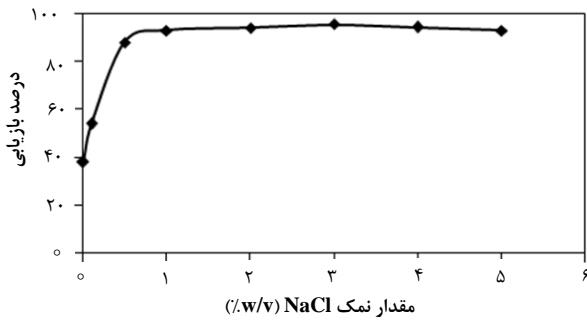
شکل ۳. اثر pH محلول بر بازده استخراج (غلظت اورانیم:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ، غلظت لیگاند:  $5 \times 10^{-6}$  مولار، وزن مایع یونی مغناطیسی:  $20/0$  میلی‌گرم، مقدار نمک:  $1/1$ ).

در pHهای پایین میزان تفکیک پروتون‌های لیگاند کم بوده و کمپلکس تشکیل شده خنثی نمی‌باشد و در نتیجه میزان استخراج آن به داخل فاز آلی کم می‌باشد. کاهش بازده استخراج در pHهای بالاتر را می‌توان به هیدرولیز یون‌ها در محلول نسبت داد. بنابراین  $\text{pH} = 6/0$  به عنوان نقطه بهینه برای آزمایشات بعدی انتخاب شد.

### ۳.۲.۳ بررسی اثر غلظت لیگاند

لیگاند ۲-(۵-برمو-۲-پیریدازو)-۵-(دی‌اتیل‌آمینو) فنول با یون اورانیل واکنش داده و تشکیل یک کمپلکس می‌دهد که در مایع یونی قابل استخراج می‌باشد. نمودار تغییرات درصد بازیابی اورانیم برحسب غلظت لیگاند در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیش‌ترین درصد بازیابی در





شکل ۶. بررسی اثر قدرت یونی بر بازده استخراج اورانیم، غلظت اورانیم:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ، غلظت لیگاند:  $5.0 \times 10^{-6}$ ، وزن مایع یونی:  $20/0$  میلی گرم،  $\text{pH} = 6.0$

جدول ۱. بررسی اثر یون‌های مزاحم

حد قابل تحمل (mg L <sup>-1</sup> )	یون
> 2000	Li <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1000	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>
50	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup>
5	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>

همان‌طور که از جدول نتایج مشاهده می‌شود، کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی از جمله یون‌های لیتیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، باریوم و استرانسیم مزاحمت خاص و جدی در فرایند استخراج و اندازه‌گیری اورانیم ایجاد نمی‌کنند. از طرفی مشاهده می‌گردد کاتیون‌های فلزات واسطه تنها در غلظت‌های بالا ایجاد مزاحمت می‌کنند.

#### ۴.۳ تعیین فاکتورهای تجزیه‌ای

محدوده خطی روش تحت شرایط بهینه به دست آمده در مراحل قبلی،  $2 - 200 \mu\text{g L}^{-1}$  به دست آمد. فاکتور تغلیظ از تقسیم شیب منحنی درجه‌بندی به دست آمده پس از پیش‌تغلیظ اورانیم بر شیب منحنی درجه‌بندی به دست آمده از اندازه‌گیری مستقیم اورانیم محاسبه گردید. بر مبنای این محاسبات فاکتور تغلیظ روش برابر با ۲۴ می‌باشد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای ده بار اندازه‌گیری اورانیم با غلظت  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  در شرایط بهینه به دست آمده در این تحقیق،  $3.3\%$  به دست آمد. پس از تهیه ۵ محلول شاهد و به دست آمدن شیب منحنی درجه‌بندی و بر مبنای محاسبات انجام شده، حد تشخیص روش ارایه شده برای اورانیم  $0.42 \mu\text{g L}^{-1}$  به دست آمد.

#### ۵.۲.۳ انتخاب حلال بازیابی‌کننده

پس از جمع‌آوری مایع یونی مغناطیسی با استفاده از میله مغناطیسی، جهت آنالیز با دستگاه ICP-OES می‌بایست کمپلکس مورد نظر مجدداً وارد فاز آبی شود. برای این امر مایع یونی مغناطیسی موجود بر روی میله مغناطیسی با استفاده از حلال اسیدی شویش داده می‌شود. این امر ضمن آن‌که فاز استخراج‌کننده را از میله مغناطیسی جدا می‌کند، منجر به شکست کمپلکس موجود در حلال نیز می‌گردد. جهت شویش اورانیم، نیتریک اسید، هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید مورد بررسی قرار گرفتند که مشاهده گردید بهترین نتایج با نیتریک اسید به دست می‌آید. بنابراین این اسید به عنوان حلال بازیابی‌کننده انتخاب گردید.

اثر غلظت نیتریک اسید بر میزان بازیابی اورانیم در محدوده  $0.1$  تا  $3$  مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش غلظت نیتریک اسید تا  $2$  مولار، میزان بازیابی اورانیم افزایش یافته و پس از آن تغییر چندانی مشاهده نگردید. بنابراین  $2$  مولار به عنوان نقطه بهینه غلظت اسید نیتریک انتخاب گردید. نتایج نشان داد زمان  $2$  دقیقه برای انجام بازیابی کافی می‌باشد.

#### ۶.۲.۳ بررسی اثر مقدار نمک

یکی از موارد مؤثر بر فرایند میکرواستخراج مایع-مایع، مقدار نمک در محلول می‌باشد. نتایج بررسی اثر افزایش نمک سدیم کلرید بر فرایند استخراج در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است با افزایش نمک تا  $1 \text{ W/V}$  میزان بازیابی یون اورانیل افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده میزان یک درصد نمک سدیم کلرید به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. افزایش نمک موجب افزایش قدرت یونی محلول شده و ضمن تسهیل خروج یون اورانیل از فاز آبی، موجب کاهش انحلال مایع یونی در فاز آبی و نیز تسریع جداسازی فازها می‌شود.

#### ۳.۳ بررسی اثر یون‌های مزاحم

به منظور بررسی اثر حضور یون‌های مختلف بر استخراج و اندازه‌گیری اورانیم، به  $5$  میلی لیتر محلول حاوی  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  اورانیم مقدار مشخصی از یک یون خاص افزوده شده و پس از انجام استخراج و اندازه‌گیری، درصد بازیابی محاسبه شد. حد قابل تحمل برای یون‌ها حداکثر غلظتی از یون مزاحم است که خطایی کم‌تر از  $5$  درصد در اندازه‌گیری اورانیم ایجاد کند. نتایج در جدول ۱ خلاصه شده است.





## جدول ۲. اندازه‌گیری اورانیم در نمونه‌های آبی

نمونه	مقدار اندازه‌گیری شده اورانیم ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
	مقدار نشان‌دار شده	مقدار تعیین شده
آب شهر کاشان	۰.۰	کم‌تر از حد تشخیص
	۱۰.۰	۱۰.۶ (۲.۴)*
آب رودخانه کن	۰.۰	کم‌تر از حد تشخیص
	۱۰.۰	۹.۵ (۳.۱)

\*: مقادیر داخل پرانتز، انحراف استاندارد نسبی برای سه تکرار اندازه‌گیری می‌باشد.

## جدول ۳. اندازه‌گیری اورانیم در نمونه‌های آب دریاچه خزر و آب چشمه انارک یزد

نمونه	مقدار اندازه‌گیری شده اورانیم ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
	روش ارایه شده	روش ارایه شده
نمونه شاهد (آب مقطر)	کم‌تر از حد تشخیص	کم‌تر از حد تشخیص
	ICP-MS	ICP-MS
آب دریاچه خزر	۴.۵ (۳.۰)*	۴.۸
آب چشمه انارک یزد	۱۸.۸ (۲.۲)	۱۷.۲

\*: مقادیر داخل پرانتز، انحراف استاندارد نسبی برای سه تکرار اندازه‌گیری می‌باشد.

## مراجع

1. ISIRI 1053.
2. WHO, *Guidelines for Drinking-Water Quality*, Vol. 1, 3rd ed. (2008).
3. A. Bleise, P.R. Danesi, W. Burkart, *Properties use and health effects of depleted uranium (DU): A general overview*, *J. Environ. Radio*, **64**, 93 (2003).
4. A.N. Anthemidis, K.I.G. Ioannou, *Recent developments in homogeneous and dispersive liquid-liquid extraction for inorganic elements determination*, *Talanta*, **80**, 413 (2009).
5. C.I.C. Silvestre, et al, *Liquid-liquid extraction in flow analysis: A critical review*, *Anal. Chim. Acta.*, 652, 54 (2009).
6. A. Zgoła-Grześkowiak, T. Grześkowiak, *Dispersive liquid-liquid microextraction*, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **30**, 1382 (2011).
7. M. Rezaee, Y. Yamini, M. Faraji, *Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method*, *J. Chromatogr.*, **A 1217**, 2342 (2010).
8. J. Regueiro, et al, *Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters*, *J. Chromatogr.*, **A 1190**, 27 (2008).
9. E. Zolfonoun, S.R. Yousefi, *On-line ultrasound-assisted dispersive micro-solid phase extraction using graphitic carbon nitride microparticles combined with ICP-OES for the preconcentration and determination of thorium*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **326**, 273 (2020).
10. K.D. Clark, et al, *Magnetic ionic liquids in analytical chemistry: A review*, *Anal. Chim. Acta*, **934**, 9 (2016).
11. M. Sajid, *Magnetic ionic liquids in analytical sample preparation: A literature review*, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 113, 210 (2019).

## ۵.۳ اندازه‌گیری اورانیم در نمونه‌های حقیقی

نمونه‌های آب شهر کاشان، آب دریاچه خزر، آب چشمه انارک یزد و آب رودخانه کن پس از جمع‌آوری و فیلتر کردن به طور مستقیم در فرایند استخراج مورد استفاده قرار گرفتند. برای این آزمون ۵ میلی‌لیتر از نمونه مورد نظر در شرایط بهینه به دست آمده در بخش‌های قبل مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه‌های آب شهر و آب رودخانه با افزودن مقدار استاندارد  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  اورانیم نشان‌دار شده و مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج در جدول ۲ خلاصه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد، اورانیم به طور کمی از نمونه‌های آبی بازیابی می‌شود. هم‌چنین این روش برای اندازه‌گیری اورانیم در آب دریا و آب چشمه به کار رفت و نتایج به‌دست آمده با روش فوق با نتایج حاصل از روش ICP-MS مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصله در جدول ۳ نشان داده شده‌اند. نتایج به‌دست آمده نشان دادند که از این روش به‌طور موفقیت‌آمیز می‌توان جهت استخراج و اندازه‌گیری یون اورانیم از نمونه‌های آبی حقیقی استفاده نمود.

## ۴. نتیجه‌گیری

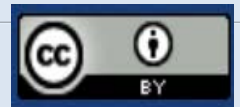
در این پژوهش، روش میکرواستخراج مایع-مایع بر پایه مایع یونی مغناطیسی برای استخراج و اندازه‌گیری مقادیر جزئی اورانیم به کار گرفته شد. مایع یونی مغناطیسی از جایگزین کردن آنیون کلراید ترکیب تری هگزیل تترا دسیل فسفونیوم کلراید با آنیون  $\text{MnCl}_4^{2-}$  تهیه شد. یون اورانیل به‌صورت کمپلکس با لیگاند Br-PADAP و با کمک امواج فراصوت به درون مایع یونی مغناطیسی استخراج شد. عوامل مؤثر بر استخراج و اندازه‌گیری اورانیم از قبیل pH، غلظت لیگاند، مقدار مایع یونی مغناطیسی، نوع و غلظت حلال بازیابی‌کننده، زمان فراصوت و میزان نمک بررسی و بهینه شدند. در روش پیشنهاد شده، فاکتور تغلیظ ۲۴، حد تشخیص ۰/۴۲ میکروگرم بر لیتر و گستره خطی دینامیکی ۲-۲۰ میکروگرم بر لیتر بود و انحراف استاندارد نسبی ۳/۳ درصد به دست آمد. حجم کم نمونه مورد نیاز، تکرارپذیری بالا به همراه حد تشخیص و محدوده خطی قابل قبول نشان‌دهنده کارایی بالای روش میکرواستخراجی پیشنهادی در جداسازی و پیش‌تغلیظ اورانیم است. افزون بر این در این روش، از مصرف حلال‌های آلی سمی مانند حلال‌های آلی کلردار اجتناب شد. در روش ارایه شده بر خلاف روش‌های مرسوم، از یک آهن‌ریا به عنوان یک تکنیک ساده جهت جداسازی فازها استفاده گردید که موجب حذف مرحله سانتریفوژ از مراحل استخراج و افزایش سرعت و سادگی روش شد. این روش می‌تواند برای اندازه‌گیری سایر یون‌های فلزی در نمونه‌های متفاوت و با روش‌های اندازه‌گیری مختلف مورد مطالعه قرار گیرد.



12. T. Inagaki, T. Mochida, *Metalloccenium ionic liquids*, *Chem. Lett.*, 39, 572 (2010).
13. S. Hayashi, H.O. Hamaguchi, *Discovery of a magnetic ionic liquid [bmim] FeCl<sub>4</sub>*, *Chem. Lett.*, **33**, 1590 (2004).
14. E. Santos, J. Albob, A. Irabien, *Magnetic ionic liquids: synthesis, properties and applications*, *RSC Adv.*, **4**, 40008 (2014).
15. Y. Jiang, C. Guo, H. Liu, *Magnetically rotational reactor for absorbing benzene emissions by ionic liquids*, *China Part.*, **5**, 130 (2007).
16. J. Santos, et al, *Synthesis and characterization of magnetic ionic liquids (MILs) for CO<sub>2</sub> separation*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **89**, 866 (2014).
17. J. An, K.L. Rahn, J.L. Anderson, *Headspace single drop microextraction versus dispersive liquid-liquid microextraction using magnetic ionic liquid extraction solvents*, *Talanta*, **167**, 268 (2017).
18. J. Merib, et al, *Magnetic ionic liquids as versatile extraction phases for the rapid determination of estrogens in human urine by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography-diode array detection*, *Anal. Bioanal. Chem.*, **410**, 4689 (2018).

**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

ابوذر اسحاقی، احسان ذوالفقون، علی غلامی (۱۴۰۱)، سنتز و بررسی کاربرد مایع یونی مغناطیسی تری هگزیل تترا دسیل فسفونیوم تترا کلرو منگنات جهت میکرواستخراج اورانیوم با کمک امواج فراصوت، ۱۰۲، ۱۲۵-۱۳۱

DOI: 10.24200/nst.2022.1475

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1502.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1502.html)

