



اندازه‌گیری مولیبدن در کیک زرد با استفاده از روش استخراج فاز جامد با رسوبدهی همگن آنلاین کوپل شده با ICP-OES

سیدرضا یوسفی*

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

*Email: ryousefi@aeoi.org.ir

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۳۱ تاریخ بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۵/۲۱ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۶/۰۳

چکیده

در کار حاضر با روش رسوبدهی همگن در محلول، میکروذرات با سطح غیرقطبی در محلول تشکیل داده شد. از این روش برای استخراج و پیش‌تغلیظ یون‌های مولیبدن(VI) از نمونه‌های کیک زرد استفاده شد. در این روش، پس از انحلال نمونه کیک زرد، یون‌های مولیبدن موجود در نمونه با افزایش عامل کمپلکس‌کننده به کمپلکس غیرقطبی تبدیل می‌شود. پیش‌ماده سورفکتانتی n-دودسیل تری متیل آمونیم برماید به محلول نمونه اضافه شده و سپس این محلول توسط پمپ دستگاه ICP-OES به طرف یک اتصال T شکل که از یکی از مسیرهای آن، جریانی از عامل رسوب‌دهنده (سدیم هگزافلوئورو فسفات) برقرار است، هدایت می‌شود. در اثر برهم‌کنش پیش‌ماده و عامل رسوب‌دهنده، میکروذرات سفید رنگی تشکیل می‌شود که به علت غیرقطبی بودن سطح آن (به علت وجود گروه‌های دودسیل)، کمپلکس غیرقطبی مولیبدن را استخراج می‌کند. با استفاده از یک فیلتر، این میکروذرات از فاز آبی جدا شده و در نهایت با یک عامل شوینده مناسب، مولیبدن‌های واجد شده برای اندازه‌گیری غلظت وارد دستگاه ICP-OES می‌شود. بعد از بهینه‌سازی عوامل مؤثر، نتایج نشان داد که پاسخدهی روش در گستره بررسی شده ۲-۲۰۰ میکروگرم بر گرم خطی بوده است و حد تشخیص روش ۰/۰۵ میکروگرم بر گرم و همچنین تکرارپذیری روش (RSD) در غلظت ۱۰ و ۱۰۰ میکروگرم بر گرم به ترتیب برابر ۸/۱ و ۴/۳ درصد بوده است. لذا از این روش می‌توان برای اندازه‌گیری مولیبدن در نمونه‌های کیک زرد با دقت و صحت بالایی استفاده کرد.

کلیدواژه‌ها: میکروذرات، رسوبدهی همگن، کیک زرد، مولیبدن، ICP-OES

Determination of molybdenum in yellow cake by on-line solid phase extraction via homogenous sedimentation coupled to ICP-OES

S.R. Yousefi*

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

Research Article

Received: 20.05.2024,

Revised: 11.08.2024,

Accepted: 24.08.2024

Abstract

In this study, an online homogenous sedimentation method was utilized for the in situ production of micro particles to be used as an adsorbent for solid-phase extraction of molybdenum. The process involved the dissolution of yellow cake and the conversion of molybdenum (VI) into a hydrophobic complex, followed by the addition of n-dodecyltrimethylammonium bromide as a precursor to the sample solution. A precipitant reagent, sodium hexafluoride, was then introduced into the solution through a T connection in a flow system. Micro particles were produced as a result of the interaction between the precursor and the precipitant reagent, which then adsorbed the molybdenum complex. After filtration, a desorption reagent was passed over the filter to release the adsorbed molybdenum, which was subsequently measured using ICP-OES. The method yielded a linear range of 0.2-200 $\mu\text{g/L}$, with a limit of detection of 0.05 $\mu\text{g/g}$. The repeatability of the method (RSD) was found to be 8.1% and 4.3% for concentrations of 10 and 100 $\mu\text{g/g}$, respectively. Overall, this method demonstrates potential for the precise and accurate determination of molybdenum in yellow cake samples.

Keywords: Micro particles, Homogenous sedimentation, Yellow cake, Molybdenum, ICP-OES



۱. مقدمه

کیک زرد محصول نهایی فراوری اورانیم از سنگ معدن است که برای تهیه سوخت هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای تهیه کیک زرد از سنگ معدن اورانیم، مراحل مختلف آماده‌سازی بر روی سنگ معدن انجام می‌گیرد که به‌طور خلاصه شامل مراحل فروشویی، جداسازی، خالص‌سازی و تغلیظ، رسوب‌گیری، خشک کردن و کلسیناسیون است که منجر به حصول کیک زرد می‌شود که عمدتاً شامل اکسیدهای اورانیم با فرمول شیمیایی U_3O_8 است [۱، ۲].

کیک زرد مناسب صنعت هسته‌ای باید از درجه خلوص بالایی برخوردار باشد و ناخالصی‌های موجود در آن باید از حد مجاز مشخص شده در استاندارد ASTM C967 کمتر باشد. گرچه در مراحل تولید کیک زرد، از انواع روش‌های جداسازی و استخراج برای خالص‌سازی هرچه بیشتر محصول نهایی استفاده می‌شود ولی همواره ناخالصی‌های عنصری متعددی در محصول نهایی حضور پیدا می‌کند که وابسته به ماهیت سنگ معدن مورد استفاده برای استخراج اورانیم است.

عنصر مولیبدن یکی از ناخالصی‌های احتمالی و مهم در کیک زرد است. روش‌هایی که برای اندازه‌گیری این عنصر استفاده می‌شود شامل اسپکتروفتومتری، اسپکترومتری جذب اتمی و اسپکترومتری نشر اتمی [۴-۱۱] است. یکی از مشکلاتی که در اندازه‌گیری مولیبدن با روش‌های مذکور وجود دارد، مزاحمت غلظت بالای اورانیم در نمونه‌های کیک زرد است [۳] که باعث انحراف نتایج از مقدار واقعی می‌گردد و لذا لازم است تا با استخراج و جداسازی مولیبدن، مزاحمت اورانیم به حداقل ممکن برسد. روش‌هایی که برای حذف اورانیم استفاده می‌شود شامل روش‌های استخراج حلالی، استخراج فاز جامد، تبادل یونی و رسوب‌دهی است که در بین این روش‌ها، روش استخراج حلالی و استخراج فاز جامد بیشترین کاربرد را دارند [۱۲-۱۶].

مبنای استخراج مایع-مایع، بر تمایل آنالیت‌ها به تقسیم بین محلول آبی و حلال آلی استوار است. با انتخاب حلال مناسب یا با استفاده از عوامل کمپلکس‌کننده انتخابگر، می‌توان آنالیت‌ها را به طور انتخابی جدا کرد و در یک حلال مناسب برای کاربرد موردنظر پیش‌تغلیظ کرد. استخراج مایع-مایع کلاسیک عناصر کمیاب معمولاً زمان‌بر و با تعداد مراحل زیاد است و از مقدار زیادی حلال‌های آلی سمی استفاده می‌کند [۱۷]. تمایل فزاینده‌ای برای جایگزینی استخراج مایع-مایع توسط استخراج فاز جامد وجود دارد. استخراج فاز جامد به طور گسترده‌ای به عنوان یک روش استخراج جایگزین برای استخراج فاز مایع-مایع به منظور تعیین آلاینده‌ها در نمونه‌های مایع پذیرفته شده است

چراکه مشکلات مربوط به استخراج مایع-مایع را ندارد. اصل استخراج فاز جامد مشابه استخراج مایع-مایع است که شامل تقسیم آنالیت بین دو فاز است لیکن از فاز جامد به جای فاز مایع استفاده می‌شود که این فاز جامد به صورت‌های مختلف پودری، ستونی و دیسکی و ... به کار گرفته می‌شود. روش استخراج فاز جامد نسبت به استخراج مایع-مایع کاربرد بیشتری پیدا کرده است زیرا مصرف و قرار گرفتن در معرض حلال‌ها، هزینه‌های دفع آن‌ها و زمان استخراج را کاهش می‌دهد [۱۸]. با این حال، بخش پایانی در روش‌های استخراج فاز جامد معمولاً شامل جداسازی دیسک یا ستون‌ها از آنالیت‌های استخراج‌شده با استفاده از محلول آبی حاوی اسید یا کمپلکس‌ها یا سایر حلال‌ها است که این مرحله شستشو نیز غالباً خسته‌کننده و زمان‌بر است.

ماهیت نمونه‌های کیک زرد و رعایت ایمنی پرتوی در آنالیز این نوع نمونه‌ها، نیازمند استفاده از روش استخراجی است که تعداد مراحل استخراج را کاهش داده تا احتمال آلودگی کارشناس آزمایشگاه را به حداقل برساند. در کار حاضر سعی شده است که مولیبدن به‌صورت آنالین از نمونه محلول کیک زرد استخراج شود تا علاوه بر حذف ماتریس نمونه در اندازه‌گیری دستگاهی، با اجرای فرایند استخراج به‌صورت آنالین، کمترین تماس ممکن با نمونه کیک زرد برای انجام فرایند استخراج و اندازه‌گیری صورت پذیرد که علاوه بر این، مزیت تکرارپذیری بالای اندازه‌گیری را نیز در پی خواهد داشت.

در این کار پژوهشی، از میکروذرات غیرقطبی تولید شده با روش رسوب‌دهی همگن، برای استخراج مولیبدن از نمونه‌های حل شده کیک زرد استفاده شد. در این روش، پس از انحلال نمونه، یون‌های مولیبدن موجود در محلول آبی با افزایش عامل کمپلکس‌کننده α -بنزوئین اکسیم (α -Benzoinoxime) به کمپلکس غیرقطبی تبدیل می‌شود. پیش‌ماده سورفکتانتی n-دودسیل تری متیل آمونیم برماید $^{1}(DTBA)$ تشکیل میکروذرات به محلول نمونه اضافه شده و سپس این محلول توسط یکی از مسیرهای پمپ پریستالتیک دستگاه ICP-OES به طرف یک اتصال T شکل که از مسیر دیگر آن جریانی از عامل رسوب‌دهنده سدیم هگزافلوئورو فسفات ($NaPF_6$) برقرار است، هدایت می‌شود. در اثر برهم‌کنش پیش‌ماده و عامل رسوب‌دهنده، میکروذرات سفید رنگی تشکیل می‌شود که به علت غیرقطبی بودن سطح آن (به علت وجود گروه‌های دودسیل)، کمپلکس غیرقطبی مولیبدن را استخراج می‌کند [۲۲]. با استفاده از یک میکروستون که با فیلترهایی با منافذ



۲.۲ مواد شیمیایی

تمامی مواد دارای درجه خلوص تجزیه‌ای بوده است. N- دو دسیل تری متیل آمونیم برماید (DTAB)، α - بنزوئین اکسیم و سدیم هگزاfluورو فسفات (NaPF_6) از شرکت Aldrich تهیه شده‌اند. سایر مواد شیمیایی از شرکت Merck تهیه شده‌اند. آب مورد استفاده برای محلول‌سازی، یون‌زدایی شده و دارای هدایت الکتریکی $0.1 \mu\text{S/cm}$ بوده است. از محلول استاندارد مولیبدن با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از شرکت Merck استفاده شد. از α - بنزوئین اکسیم محلولی با غلظت ۰/۱ مول بر لیتر در حلال اتانول تهیه شد. بافر فسفات با غلظت ۱۰ میلی مولار با انحلال مقدار مشخصی از فسفریک اسید در آب و تنظیم pH با کمک محلول NaOH تهیه شد.

۳.۲ آماده سازی نمونه

۰/۵ گرم نمونه کیک زرد در حضور ۵ میلی لیتر HNO_3 غلیظ و ۱ میلی لیتر HF تا انحلال کامل، بر روی هیتر و بدون جوشیدن محلول حرارت داده شد. حرارت تا زمانی که حجم باقی مانده محلول به حدود ۱ میلی لیتر برسد ادامه داده شد. بعد از سرد شدن محلول، نمونه با ۱ HCl مولار رقیق شد و بعد از انتقال به بالن حجم سنجی ۵۰ میلی لیتری، با ۱ HCl مولار به حجم رسانده شد.

۴.۲ فرایند کلی انجام شده در تولید میکروذره، استخراج و اندازه گیری مولیبدن

سیستم طراحی شده برای انجام استخراج در شکل ۱ نشان داده شده است. از سورفکتانت DTAB به عنوان پیش ماده و از NaPF_6 به عنوان معرف رسوب دهنده استفاده شد. به ۲۰/۰ میلی لیتر از محلول های استاندارد و نمونه حاوی معرف کمپلکس کننده (α - بنزوئین اکسیم)، مقدار مشخصی از DTAB اضافه شده و از طریق مسیر مشخص شده در شکل ۱، توسط پمپ پریستالتیک به سمت ستون حاوی فیلتر جریان پیدا کرد. جریانی از محلول NaPF_6 نیز توسط همان پمپ پریستالتیک ولی از مسیر دوم به مسیر جریان نمونه اضافه شد. در نتیجه برهم کنش DTAB و NaPF_6 ، ذرات بسیار ریز و کلوییدی جاذب در محل اختلاط دو جریان ذکر شده تشکیل شد. سپس این ذرات جامد توسط یک میکروستون حاوی فیلتر تفلونی هیدروفیل با منافذ بسیار ریز (۰/۴۵ میکرومتر) فیلتر شد. بعد از عبور کامل نمونه، مسیر جریان NaPF_6 بسته شد و از مسیر جریان نمونه، ۵/۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده عبور داده شد تا میکروذرات باقی مانده روی فیلتر شستشو داده شوند. در نهایت، با استفاده از یک شوینده، آنالیت ها از میکروذرات واجذب شده و وارد ICP-OES شدند تا اندازه گیری غلظت انجام گیرد. تصویر میکروسکوپ الکترونی میکروذرات در شکل ۲ نشان داده شده است.

بسیار ریز پر شده، این میکروذرات از فاز آبی جدا شده و در نهایت با یک عامل شوینده مناسب، مولیبدن های واجذب شده برای اندازه گیری غلظت وارد دستگاه ICP-OES می شود. گرچه گزارشات معدودی برای اندازه گیری مولیبدن در کیک زرد منتشر شده است ولی به طور کلی در مقایسه با سایر روش ها [۷، ۱۹-۲۱]، این روش از مزایایی نظیر سادگی، سرعت بالا و هزینه پایین برخوردار است. این روش برای اولین بار برای اندازه گیری مولیبدن در کیک زرد استفاده شده است که نوآوری آن به صورت خلاصه شامل موارد ذیل است: (۱) استفاده از روش آنالین برای اندازه گیری مولیبدن در کیک زرد. (۲) تولید فاز جامد به صورت همگن و آنالین در محلول نمونه که باعث توزیع کاملاً یکنواخت جاذب در محل می شود. (۳) تولید فوری و کم هزینه فاز جامد در لحظه انجام آنالیز. (۴) اندازه گیری سریع مولیبدن در کیک زرد با به حداقل رساندن کاهش تماس کارشناس آزمایشگاه با نمونه کیک زرد.

این روش علاوه بر سادگی اجراء، درصد بازیابی بالایی در استخراج مولیبدن از خود نشان می دهد که دلیل اصلی آن را می توان به سطح تماس بسیار زیاد میکروذرات تولید شده و همچنین به نحوه تولید همگن میکروذرات در محلول نمونه نسبت داد [۲۲]. عوامل مؤثر در تولید میکروذرات، استخراج و اندازه گیری مولیبدن از کیک زرد بررسی شد و در نهایت از این روش برای اندازه گیری مولیبدن در دو نمونه کیک زرد صنعتی استفاده شد.

۲. مواد و روش ها

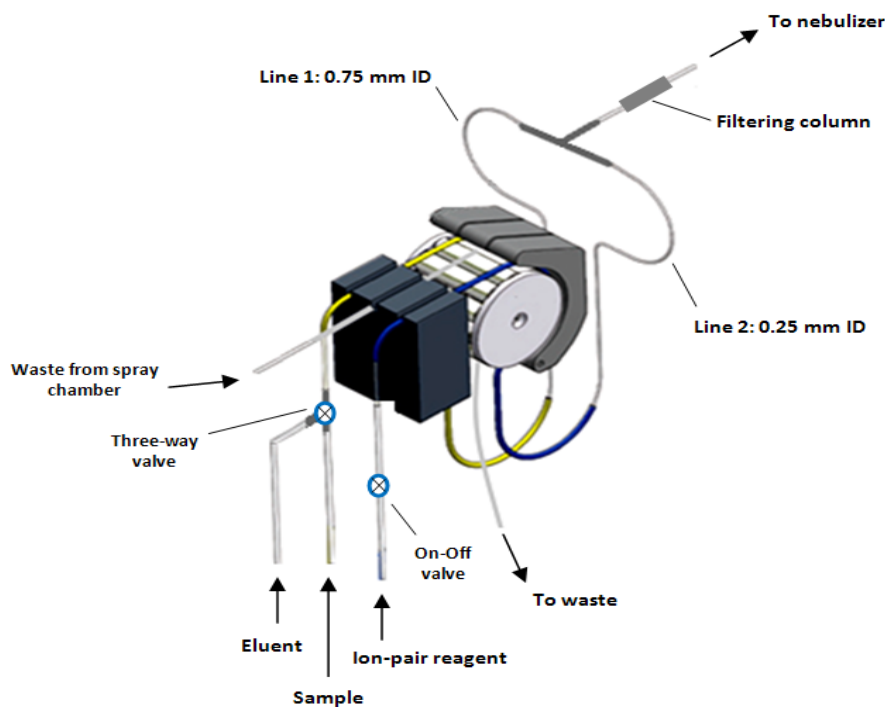
۱.۲ دستگاه ها

از اسپکترومتر نشر اتمی پلاسما ساخت شرکت Perkin Elmer مدل DV ۲۱۰۰ مجهز به پمپ پریستالتیک سه کاناله و آشکارساز CCD، برای اندازه گیری استفاده شده است. شرایط کاری دستگاه در جدول ۱ نشان داده شده است. از pH متر شرکت Metrohm مدل ۷۸۰ برای تنظیم pH استفاده شده است.

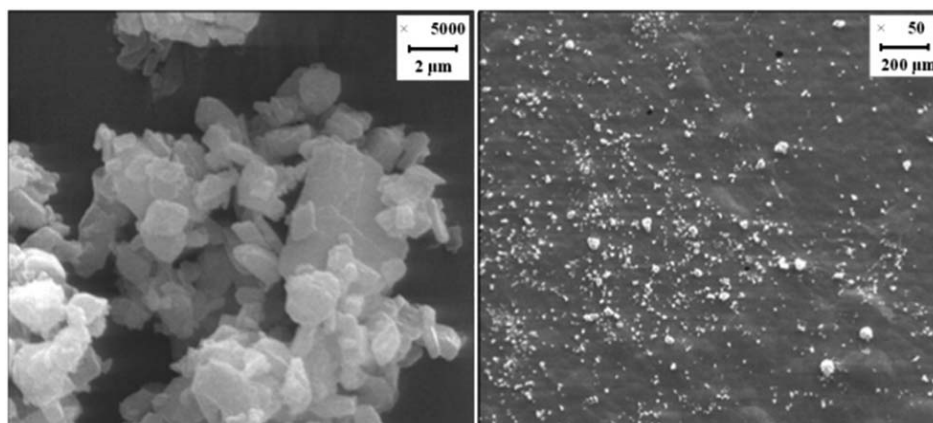
جدول ۱. شرایط کاری دستگاه ICP-OES

توان پلاسما (وات)	۱۴۰۰
جریان گاز پلاسما (لیتر بر دقیقه)	۱۵
جریان گاز کمکی (لیتر بر دقیقه)	۰/۲
جریان گاز مهپاش (لیتر بر دقیقه)	۰/۸
نوع مهپاش	جریان متقاطع (Gem-cone)
مشاهده تورج	محوری
سرعت ورد نمونه (میلی لیتر بر دقیقه)	۲/۰
طول موج (نانومتر)	۲۰۲/۰۳۱





شکل ۱. طرح شماتیک سیستم استخراج آنالین و ورود نمونه به ICP-OES.



شکل ۲. تصویر SEM جاذب پس از تشکیل به صورت آنالین.

pH در تشکیل این کمپلکس مؤثر است. با بررسی میزان اسیدیته محیط از ۰/۱ تا ۶ مول بر لیتر HCl، مشخص شد که بیشترین درصد بازیابی در غلظت ۰/۱ تا ۲ مول بر لیتر HCl قابل حصول است (شکل ۳). لذا از HCl با غلظت ۱ مول بر لیتر برای تنظیم اسیدیته محیط استفاده شد.

غلظت α -بنزوئین اکسیم نیز در گستره 3×10^{-3} تا 3×10^{-4} مول بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان‌دهنده ثابت ماندن میزان استخراج در غلظت‌های بالاتر از 1×10^{-4} بوده است. لذا غلظت 5×10^{-4} به عنوان غلظت بهینه لیگاند انتخاب شد (شکل ۴).

۳. بررسی نتایج

تمامی مراحل بهینه‌سازی بر روی یک نمونه شاهد که به آن مقادیر مشخص از محلول استاندارد مولیبدن اضافه شده بود، انجام شد.

۱۱.۳ اثر pH و غلظت معرف کمپلکس‌کننده

مکانیسم استخراج توسط سیستم پیشنهاد شده در کار حاضر، براساس برهم‌کنش هیدروفوبی بین زنجیر هیدروکربنی میکروذرات و مولکول‌های کمپلکس‌شده آنالیت است. لذا یون‌های مولیبدن، توسط معرف α -بنزوئین اکسیم کمپلکس شده تا به صورت مولکول‌های هیدروفوب تبدیل شوند که تنظیم



مانده است. از آنجا که در غلظت‌های بالاتر از ۱/۰ میلی‌مول بر لیتر، فشار برگشتی بالا بوده و محلول نمونه با سرعت کمی عبور داده می‌شد، لذا غلظت ۱/۰ میلی‌مول بر لیتر به عنوان غلظت بهینه سورفکتانت مورد استفاده قرار گرفت.

۳.۳ اثر غلظت معرف زوج یون

غلظت NaPF_6 در گستره ۰ تا ۱/۰ مول بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت (در حضور غلظت ۱/۰ میلی‌مول بر لیتر سورفکتانت). با افزایش غلظت NaPF_6 تا ۰/۲ میلی‌مول بر لیتر، میزان استخراج افزایش یافته و بعد از آن ثابت مانده است. لذا غلظت ۰/۵ میلی‌مول بر لیتر به عنوان غلظت بهینه استفاده شد.

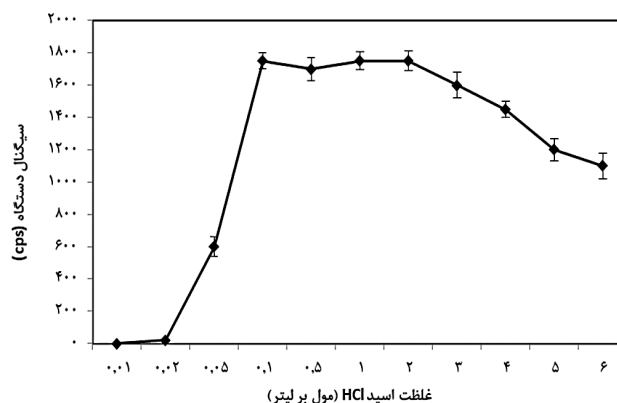
۴.۳ بررسی شوینده و اثرات سرعت جریان

برای واجدب آنالیت‌ها از میکرواجذب، از محلول ۱۰٪ اتانول در آب که pH آن با بافر اسید فسفریک در گستره ۲-۳ pH و (با غلظت کل ۱۰ میلی‌مولار) تنظیم شده، استفاده شد. این گستره pH بر این اساس که مولیبدن از حالت کمپلکس خارج می‌شود، انتخاب گردید.

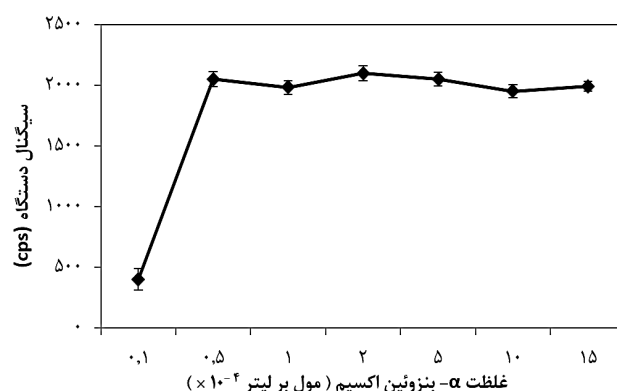
سرعت جریان شوینده نیز در گستره ۱ تا ۶ میلی‌لیتر بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که بیشترین پاسخ تجزیه‌ای در سرعت جریان ۳ میلی‌لیتر بر دقیقه قابل حصول است. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است.

۵.۳ بررسی اثر سرعت جریان نمونه

سرعت جریان نمونه در گستره ۲ تا ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به یکسان بودن نتایج در این گستره سرعت جریان، سرعت جریان ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه برای نمونه انتخاب شد تا زمان اندازه‌گیری کاهش یابد. برای کاهش رقیق شدن نمونه، از شیلنگ‌هایی با قطر ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی‌متر به ترتیب برای کانال معرف زوج یون و کانال نمونه استفاده شد. از آنجا که حجم (و لذا سرعت عبور محلول) با توان دوم شعاع شیلنگ‌ها در ارتباط است، این انتخاب قطر شیلنگ باعث رقیق شدن ۱۰ درصدی نمونه می‌شود.



شکل ۳. اثر غلظت اسید در میزان استخراج مولیبدن.



شکل ۴. اثر غلظت α -بنزوئین اکسیم در میزان استخراج مولیبدن.

۲.۳ انتخاب نوع و غلظت سورفکتانت

در روش ارائه شده، سورفکتانت کاتیونی در اثر برهم‌کنش با عامل زوج یون که یک آنیون بزرگ است، تولید ذرات جامد بسیار ریزی می‌کند. گروه آلکیلی موجود در ساختمان سورفکتانت، در ذرات جامد تشکیل شده به عنوان محیطی برای استخراج ترکیبات عمل می‌کند. به منظور بررسی اثر نوع سورفکتانت بر کارایی روش استخراجی، سورفکتانت‌های کاتیونی مختلفی مورد آزمایش قرار گرفتند (جدول ۲). که از بین آن‌ها سورفکتانت DTAB هم از نظر تشکیل نشدن ذرات به هم چسبیده و هم از این نظر که در غلظت‌های پایین‌تری نسبت به سایر سورفکتانت‌ها تشکیل میکروذرات می‌دهد، مناسب‌ترین بوده است.

برای تعیین غلظت بهینه سورفکتانت، در حضور غلظت ثابت NaPF_6 (۰/۵ مول بر لیتر)، غلظت‌هایی در گستره ۰/۱ تا ۲/۰ میلی‌مول بر لیتر از DTAB مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج (شکل ۵) نشان داد که در غلظت‌های بالاتر از ۰/۵ میلی‌مول بر لیتر، درصد استخراج به بیشترین مقدار خود رسیده و ثابت



جدول ۲. نام و ساختار پیش‌ماده‌های سورفکتانتی بررسی شده

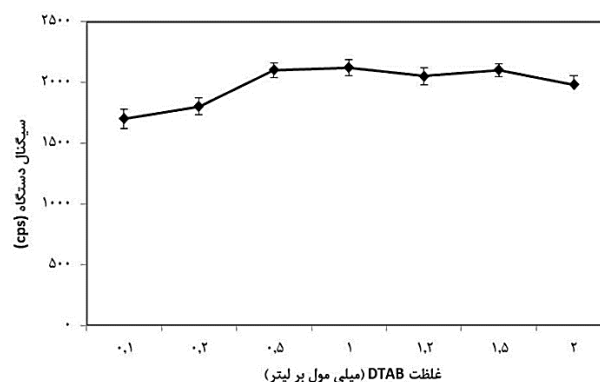
نام و نام اختصاری سورفکتانت	ساختار سورفکتانت
تترا بوتیل آمونیم برماید (TBAB)	
n-اکتیل تری متیل آمونیم برماید (OTAB)	
n-دودسیل تری متیل آمونیم برماید (DTAB)	
n-تترا دسیل دی متیل بنزوئیل آمونیم کلراید (TBAC)	
n-ستیل تری متیل آمونیم برماید (CTAB)	
n-ستیل پیریدینیوم کلراید (CPC)	

۴. ویژگی تجزیه‌ای روش و آنالیز نمونه‌های حقیقی

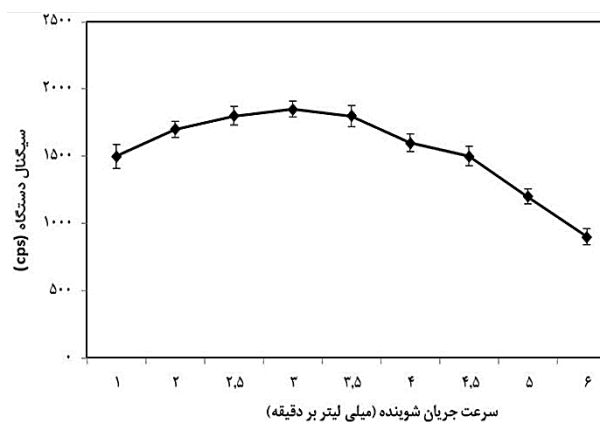
پاسخ‌دهی روش در گستره بررسی شده ۲۰۰-۰/۲ میکروگرم بر گرم خطی بوده است (با ضریب رگرسیون ۰/۹۹۸). حد تشخیص روش ۰/۰۵ میکروگرم بر گرم و انحراف استاندارد نسبی (RSD) در غلظت ۱۰ و ۱۰۰ میکروگرم بر گرم به ترتیب برابر ۸/۱ و ۴/۳ درصد بوده است. محاسبه حد تشخیص (LOD^1) با استفاده از رابطه ۱، و با پیاده‌سازی روش اندازه‌گیری بر روی ۷ نمونه شاهد (نمونه کیک زرد عاری از مولیبدن) انجام شد. در این رابطه S_b و m به ترتیب، انحراف استاندارد نتایج نمونه شاهد و شیب منحنی کالیبراسیون است.

$$LOD = \frac{3 \times S_b}{m} \quad (1)$$

نتایج آنالیز دو نمونه کیک زرد، مقادیر ۱۴/۴ و ۵۹/۳ میکروگرم بر گرم را به دست داد که برای بررسی صحت روش پیشنهادی، از روش اسپایک و محاسبه درصد بازیابی استفاده شد که نتایج نشان‌دهنده حصول درصد بازیابی قابل قبول در دو سطح غلظتی می‌باشد. برای محاسبه درصد بازیابی (R)، غلظت مشخصی از استاندارد مولیبدن به نمونه‌ها اضافه شد و بعد از پیاده‌سازی روش بر روی نمونه‌های اسپایک شده، با استفاده از رابطه ۲ درصد بازیابی محاسبه شد. در این رابطه، C_1 و C_2 به



شکل ۵. اثر غلظت DTAB در میزان استخراج مولیبدن.



شکل ۶. اثر سرعت جریان شوینده در سیگنال دستگاه.



می‌شود دارای مراحل طولانی بوده و حتی زمان‌بر و پرهزینه نیز می‌باشند. لذا در کار پژوهشی حاضر، سعی شده است تا با معرفی روشی ساده و ارزان، مشکلات سایر روش‌ها مرتفع شود. در کار حاضر، برای نخستین بار از میکروذرات سورفکتانتی تولید شده در نمونه به‌صورت آنلاین، برای استخراج و اندازه‌گیری مولیبدن در کیک زرد استفاده شد. این روش بسیار ساده و سریع است و توانایی دستگاه ICP-OES را برای اندازه‌گیری غلظت‌های پایین این عناصر افزایش می‌دهد. از مزیت‌های این روش می‌توان به تشکیل آنلاین جاذب در نمونه و عدم نیاز به سنتز جداگانه آن، تولید سریع و ارزان جاذب، درصد بالای استخراج به‌خاطر سطح تماس بسیار بالای جاذب و کاهش آلودگی کارشناس آزمایشگاه در مواجهه با نمونه کیک زرد به دلیل عدم نیاز به انجام استخراج‌های در مقیاس بالا و با فرایندهای طولانی، اشاره کرد. نتایج حاصله نشان داد که این روش می‌تواند با دقت و صحت بالایی برای اندازه‌گیری مولیبدن در نمونه‌های کیک زرد مورد استفاده قرار گیرد.

ترتیب غلظت اندازه‌گیری شد بعد و قبل از اضافه شدن استاندارد مولیبدن به نمونه و C_3 غلظت استاندارد مولیبدن اضافه شده به نمونه است.

$$R\% = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100 \quad (2)$$

نتایج آنالیز نمونه‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به درصد بازیابی بالا و تکرارپذیری، می‌توان از این روش برای استخراج و اندازه‌گیری مولیبدن در نمونه‌های کیک زرد با اطمینان بالایی استفاده نمود.

۵. نتیجه‌گیری

مولیبدن یکی از ناخالصی‌های محتمل در نمونه‌های کیک زرد است که باید در ارزیابی محصول نهایی کیک زرد، اندازه‌گیری شود. در روش‌های اسپکترومتری اتمی و مولکولی که برای اندازه‌گیری مولیبدن استفاده می‌شود، مزاحمت اورانیم در اندازه‌گیری باید حذف شود. روش‌های استخراج مایع-مایع یا فاز جامدی که عمدتاً برای استخراج و جداسازی مولیبدن استفاده

جدول ۳. نتایج اندازه‌گیری مولیبدن در نمونه کیک زرد

نمونه کیک زرد	غلظت اضافه شده (میکروگرم بر گرم)	غلظت اندازه‌گیری شده (RSD/%) (میکروگرم بر گرم)	درصد بازیابی
	۰	۱۴/۴ (%۷/۱)	-
نمونه ۱	۱۰/۰	۲۳/۵ (%۵/۲)	%۹۱
	۲۰/۰	۳۳/۸ (%۴/۸)	%۹۷
	۰	۵۹/۳ (%۵/۱)	-
نمونه ۲	۲۵/۰	۸۲/۰ (%۴/۰)	%۹۱
	۵۰/۰	۱۰۹/۸ (%۳/۲)	%۱۰۱

مراجع

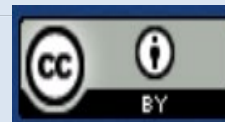
- Weiss N. Mineral Processing Handbook. American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineering Inc. [Kings Port Press. USA](#) 1985.
- IAEA, Uranium extraction technology. [Technical Reports Series](#). 1993;359.
- Korkisch J, Gross H. Determination of vanadium and molybdenum by atomic-absorption spectrophotometry. [Talanta](#). 1973;11:1153-1165.
- Korkisch J, Steffan I. Analysis of nuclear raw materials. II. Spectrophotometric determination of molybdenum in yellow cake samples after prior separation by anion exchange (in German). [Mikrochim. Acta](#). 1973;4:545-557.
- Liang P, Liu Y, Guo L. Determination of molybdenum in steel samples by ICP-AES after separation and preconcentration using nanometre-sized titanium dioxide. [J. Anal. At. Spectrom.](#) 2004;19:1006-1009.
- Divarova V, Saravanska A, Toncheva G, Milcheva N. Spectrophotometric Determination of Molybdenum(VI) as a Ternary Complex with 4-Nitrocatechol and Benzalkonium Chloride. [Molecules](#). 2022;27(4):1217-1223.
- Ivanov V.M, Kochelaeva G.A, Prokhorova G.V. Methods for Determining Molybdenum. [J. Anal. Chem.](#) 2002;57:758-772.
- Filik H, Tütem E, Apak R. Use of the molybdenum-thiocyanate-rhodamine 6G ternary complex for spectrophotometric molybdenum determination without extraction. [Anal. Chim. Acta](#). 2004;50:77-82.
- Pyrzynska K. Determination of molybdenum in environmental samples. [Anal. Chim. Acta](#). 2007;590:40-48.



10. Kara D, Karadaş C. A simple spectrophotometric method for the determination of trace levels of molybdenum using N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromobenzyl)1,2 diaminopropane. *Spectrochim. Acta Part A*. 2015;147:158–162.
11. Amin A.S, Moustafa I.M, El-Sharjawy A.A. Utilization of Cloud-Point Preconcentration for Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Molybdenum(VI) in Plants and Water Samples. *Can. Chem. Trans.* 2015;3:486–496.
12. Radhika S, Kumar B.N, Kantam M.L, Reddy B.R. Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents. *Separation and Purification Technology*. 2010;75(3):295-302.
13. Xie F, Zhang T.A, Dreisinger D, Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*. 2014;56:10-28.
14. Khanramaki F, Zahakifar F. Separation of impurities from yellow cake by solvent extraction method with Aliquat 336 as extractant. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2024;45(3):21-30.
15. Kumar J.R, Kim J.S, Lee J.Y, Yoon H.S. A brief review on solvent extraction of uranium from acidic solutions. *Separation & Purification Reviews*. 2011;40(2):77-125.
16. Hennion M.-C, Cau-Dit-Coumes C, Pichon V. Trace analysis of polar organic pollutants in aqueous samples: Tools for the rapid prediction and optimisation of the solid-phase extraction parameters. *J. Chromatogr. A*. 1998;823:147-161.
17. Camel V. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003;58:1177-1233.
18. Neil C.D, Marc D.P, James S.F. Principles and applications of colorimetric solid-phase extraction with negligible depletion. *Anal. Chim. Acta*. 2006;558:230-236.
19. Korkisch J, Gross H. Determination of vanadium and molybdenum by atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta*. 1973;20:1153-I 165.
20. Zhou Z, Niu Y, Deng H, Zhang Y, Chang X, Cao X, Ye K. Recovery of molybdenum from uranium raffinate solution containing phosphorus. *Separation Science and Technology*. 2020;56(17):2920-2929.
21. Varga Z, Wallenius M, Mayer K, Meppen M. Analysis of uranium ore concentrates for origin assessment. *Proceedings in Radiochemistry*. 2011;1:27-30.
22. Yousefi S.R, Shemirani F. Novel method for insitu surfactant-based solid-phase extraction: application to the determination of Co(II) and Ni(II) in aqueous samples. *Microchim Acta*. 2011;173:4-9.

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

یوسفی، سیدرضا. (۱۴۰۴)، اندازه‌گیری مولیبدن در کیک زرد با استفاده از روش استخراج فاز جامد با رسوبدهی همگن آنالین کوپل شده با ICP-OES. مجله علوم، مهندسی و فناوری هسته‌ای، ۱۱۲ (۲)، ۸۱-۸۸. DOI: <https://doi.org/10.24200/nst.2024.1582.2024>. Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1670.html