



استخراج فاز جامد یون‌های اورانیم و توریم با کارتریج‌های اکتادسیل سیلیکای اصلاح شده با سیانکس ۳۰۲

عبدالرضا نیلچی*، طاهره شریعتی‌دهاقان، سمیه رسولی گرمارودی

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

چکیده: با استفاده از کارتریج‌های اکتادسیل سیلیکای اصلاح شده، بستر جاذب جامدی برای جذب یون‌های اورانیم و توریم از محلول‌های آبی فراهم شد. اثرهای پارامترهای مختلف از قبیل pH و مقدار لیگاند جذب شده بر روی اکتادسیل سیلیکا، بر میزان جذب این بستر جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که با استفاده از سیانکس ۳۰۲ برای اصلاح کارتریج‌های اکتادسیل سیلیکا، حداقل میزان لیگاند لازم برای جذب قابل قبول یون‌های اورانیم و توریم، ۳۰ میلی‌گرم است که این مقدار سیانکس قابلیت جذب حداکثر ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر یون اورانیم و توریم را دارا بوده و پس از جذب این مقدار از یون‌ها، به دلیل اشباع شدن ظرفیت تبادل یونی سیانکس ۳۰۲ اولیه، امکان جذب بیش‌تر یون‌های اورانیم و توریم باقی‌مانده در محلول، نیست.

کلیدواژه‌ها: استخراج فاز جامد، کارتریج‌های اصلاح شده‌ی اکتادسیل سیلیکا، یون‌های اورانیم، یون‌های توریم، جذب

Solid Phase Extraction of Uranium and Thorium Ions on Octadecyl Silica Cartridge Modified with Cyanex302

A.R. Nilchi*, T. Shariati Dehaghan, S. Rasouli Garmarodi

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

Abstract: Octadecyl silica cartridge modified with Cyanex302 was used for the separation and preconcentration of thorium (IV) and uranium (VI) from aqueous solutions. The influences of analytical parameters including pH, and the amount of Cyanex302 were investigated on the adsorption of analyte ions. The maximal capacity of the cartridges modified by 30mg of Cyanex302 was found to be 20 mg/L of uranium and thorium.

Keywords: Solid Phase Extraction, Modified Octadecyl Silica Cartridge, Uranium Ions, Thorium Ions, Absorption



۱. مقدمه

با توجه به استفاده‌ی روزافزون اورانیم و توریم در صنعت و سمیت ترکیب‌های آن‌ها، توانایی تشخیص و تعیین دقیق مقدار آن‌ها در محیط اطراف و کنترل آلودگی ناشی از آن‌ها امری حیاتی و مهم است. برای جداسازی انتخابی این یون‌ها از محلول‌های رقیق آبی و نمونه‌های پس‌آب، روش‌های مختلفی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به پیش‌تغلیظ، استخراج با حلال، الکترولیز و تعویض یون اشاره کرد. بسیاری از این روش‌ها غیراقتصادی، هزینه‌بر، دارای بازده پایین برای حذف یون‌ها و همراه با تولید آلودگی‌های ثانویه بوده و برای غلظت‌های پایین غیرمفیدند. استخراج فاز جامد روشی است که معمولاً برای پیش‌تغلیظ و جداسازی ذرات آلی و غیرآلی گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرد. امروزه از جاذب‌های جامد گوناگونی برای تصفیه‌ی پسمان‌های مایع استفاده می‌شود. اما با توجه به لزوم جداسازی مواد پرتوزا تا حداکثر مقدار ممکن، تحقیق و پژوهش در زمینه‌ی سنتز جاذب‌های جدید و بررسی خصوصیات آن‌ها ضروری به نظر می‌رسد. در استخراج فاز جامد، مواد مورد تجزیه از فاز مایع به فاز جامد استخراج می‌شوند. برای فراهم آوردن شرایط تماس مطلوب بین محلول حاوی یون‌های موردنظر و فاز جامد دو روش مختلف وجود دارد که عبارت‌اند از فرایند ناپیوسته و فرایند ستونی. فرایند ناپیوسته شامل در تماس قرار دادن میزان مشخصی از محلول حاوی یون‌های موردنظر و نیز مقدار معینی از فاز جامد در داخل یک ظرف، هم زدن و مخلوط کردن کامل آن‌ها و ایجاد تعادل بین یون‌های موجود در محلول و فاز جامد و سپس صاف کردن و جداسازی فاز جامد از محلول است. در روش ستونی، ماده‌ی استخراج‌کننده‌ی جامد در یک ستون انباشته شده، نمونه‌ی مایع از درون آن عبور می‌کند. انواع مختلفی از کارتریج‌های پیش‌انباشته توسط شرکت‌های سازنده در دسترس هستند. از کارتریج‌های اکتادسیل سیلیکایی که توسط لیگاند‌های مختلف اصلاح شده‌اند برای استخراج فلزات گوناگون از فاز مایع استفاده شده است [۱، ۲، ۳، ۴]. از کارتریج‌های اصلاح شده به وسیله‌ی لیگاند‌های تری-ان-اکتیل فسفین اکسید و پیروکسیکام برای حذف یون‌های اورانیم از پسمان‌های مایع استفاده شده است [۵، ۶]. درصد بازیابی اورانیم به وسیله‌ی کارتریج‌های اصلاح شده با تری-ان-اکتیل فسفین اکسید ۸۵٪ گزارش شده است [۵]. از آن‌جا که روش استخراج فاز جامد یکی از مناسب‌ترین شیوه‌ها برای حذف یون‌های فلزی مختلف از

محیط مایع است، در این مقاله سعی شده است با استفاده از کارتریج‌های اکتادسیل سیلیکا و لیگاند سیانکس ۳۰۲ یک بستر جاذب جامد برای حذف اورانیم و توریم از محلول‌های آبی فراهم شده و کارایی آن بررسی شود.

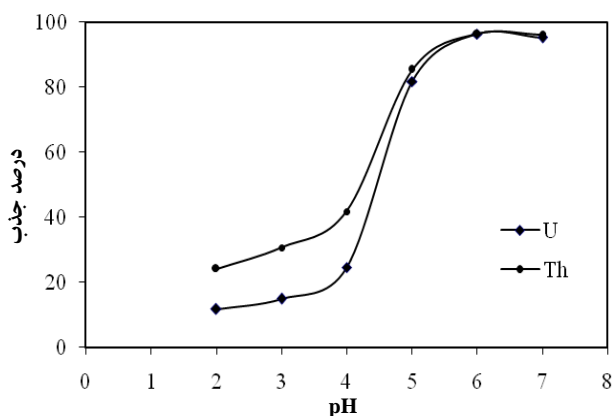
۲. بخش تجربی

۲.۱ مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

سیانکس ۳۰۲ ($C_{16}H_{35}PSO$)، متانول، اورانیل نترات ($Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$)، توریم نترات ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) درجه‌ی خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک تهیه شدند. تعیین غلظت عناصر اورانیم و توریم با طیف‌سنج پلاسمای جفت شده‌ی القایی مدل پرکین-المر ۵۵۰۰ انجام شد.

۲.۲ مراحل آماده‌سازی کارتریج‌های اکتادسیل سیلیکا با سیانکس ۳۰۲

ابتدا کارتریج‌های اکتادسیل سیلیکا، به منظور حذف ناخالصی‌های آلی، با استفاده از ۵ میلی‌لیتر متانول، ۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار، ۱۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر شده شسته شدند، با افزودن ۱۰ میلی‌لیتر متانول، شستشو تحت خلأ مجدداً انجام شد. سپس کارتریج‌ها برای مدت ۲ دقیقه با عبور دادن هوا خشک، و مجدداً با عبور دادن ۱۰ میلی‌لیتر متانول با درجه خلوص بالا و با استفاده از خلأ، آماده‌سازی شدند. در ادامه، با تزریق گاز نیتروژن به درون کارتریج‌ها و مسدود نمودن انتهای آن‌ها، از تماس هوا با سطح کارتریج‌ها جلوگیری شد. سپس کارتریج‌ها برای مدت ۵ دقیقه تحت خلأ خشک شدند. آن‌گاه، محلولی شامل ۳۰ میلی‌گرم سیانکس ۳۰۲ که در ۲ میلی‌لیتر متانول حل شده بود، از کارتریج‌ها عبور داده و در کل سطح آن‌ها پخش شد تا محلول در تمام سطح نفوذ کند. متانول جمع شده مجدداً از کارتریج عبور داده شد تا اطمینان حاصل شود که تمام سیانکس ۳۰۲ حل شده در متانول روی اکتادسیل سیلیکا قرار گرفته است. باقی‌مانده محلول حاوی لیگاند که از قسمت پایینی کارتریج خارج می‌شد، جمع‌آوری و مجدداً از درون کارتریج عبور داده شد. این عمل تا آن‌جا تکرار شد که دیگر هیچ جریانی از قسمت پایین کارتریج خارج نشد [۷]. کارتریج‌ها در ادامه، به مدت دو ساعت در آون در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا حلال آن‌ها تبخیر شود. سیانکس ۳۰۲ به علت بالا بودن وزن مولکولی‌اش در این دما تبخیر شد در نتیجه با این روش، کلیه‌ی لیگاند حل شده در متانول اولیه، روی سطح کارتریج قرار گرفت.



شکل ۱. تغییر درصد جذب یون‌های اورانیم و توریم با تغییر pH.

۲.۳ بررسی اثر مقدار لیگاند بر میزان جذب یون‌های اورانیم و توریم
در این آزمایش تغییرات میزان جذب یون‌های اورانیم و توریم بر حسب مقدار سیانکس بارگذاری شده بر روی کارتریج‌های اکتادسیل سیلیکا به طور مجزا بررسی شد. ۳۰ میلی‌لیتر از محلول اولیه‌ی حاوی ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر اورانیم و توریم در $\text{pH}=6$ (pH بهینه) از کارتریج‌های اصلاح شده با مقادیر مختلفی از سیانکس ۳۰۲ عبور داده شد. نمودار داده‌های آزمایشگاهی در شکل ۲ نشان می‌دهد که در صورتی که مقدار سیانکس ۳۰۲ کم‌تر از ۳۰ میلی‌گرم باشد، جذب یون‌ها به صورت کامل انجام نمی‌شود. بنابراین حداقل مقدار سیانکس مورد نیاز برای جذب مؤثر یون‌های اورانیم و توریم ۳۰ میلی‌گرم است.

۳.۳ حداکثر درصد جذب یون‌های اورانیم و توریم

برای تعیین حداکثر درصد جذب یون‌های اورانیم و توریم، ۳۰ میلی‌لیتر از محلول یون‌های اورانیم و توریم به غلظت‌های اولیه‌ی ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، به طور جداگانه از کارتریج‌های حاوی ۳۰ میلی‌گرم سیانکس ۳۰۲ عبور داده شد و مقدار اورانیم و توریم در محلول نهایی با استفاده از تکنیک پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP) تعیین شد. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که بدون توجه به غلظت محلول اولیه، دیسک اصلاح شده با ۳۰ میلی‌گرم سیانکس قادر به جذب حداکثر ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر یون اورانیم و توریم است و پس از جذب این مقدار از یون‌ها، به دلیل اشباع شدن ظرفیت تبادل یون سیانکس ۳۰۲، یون‌های اورانیم و توریم باقی‌مانده در محلول، جذب نمی‌شوند. شکل ۳ نمودار تغییرات درصد جذب یون‌های اورانیم و توریم را به صورت تابعی از غلظت محلول اولیه نشان می‌دهد.

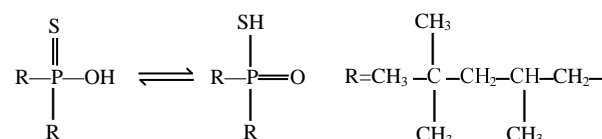
۳. نتایج و بحث

۱.۳ تأثیر pH بر میزان جذب یون‌های اورانیم و توریم

برای بررسی اثر pH، ۳۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون‌های اورانیم و توریم، به طور جداگانه با نرخ جریان ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه در محدوده‌ی pH برابر ۱ تا ۷ از کارتریج‌های اکتادسیل سیلیکای اصلاح شده با سیانکس ۳۰۲ عبور داده شد. pH‌های بالاتر از ۷ به دلیل احتمال آب‌کافت سیلیکا مورد بررسی قرار نگرفت. غلظت یون‌های اورانیم و توریم محلول پس از عبور از دیسک‌ها با استفاده از تکنیک پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP) اندازه‌گیری شد.

بسیاری از لیگاندها به دلیل دارا بودن گروه‌های اسیدی ضعیف در ساختار خود، تمایل زیادی به جذب یون‌های هیدروژن دارند. بنابراین pH عامل مهمی در جذب یون‌های فلزی به وسیله‌ی این نوع لیگاندها است. در pH‌های پایین، رقابت بین یون‌های هیدروژن و یون‌های فلزی برای جذب شدن به وسیله‌ی جاذب بیش‌تر است.

سیانکس ۳۰۲ یا بیس (۲،۴- تری متیل پنتیل) مونوتیو فسفینیک اسید در محلول در حالت تعادلی زیر است. در ترکیب این ماده یک اتم گوگرد و یک اتم اکسیژن وجود دارد که نقش دهنده را ایفا می‌کنند (البته در مقایسه بین گوگرد و اکسیژن، دهنده‌ی اصلی گوگرد است).

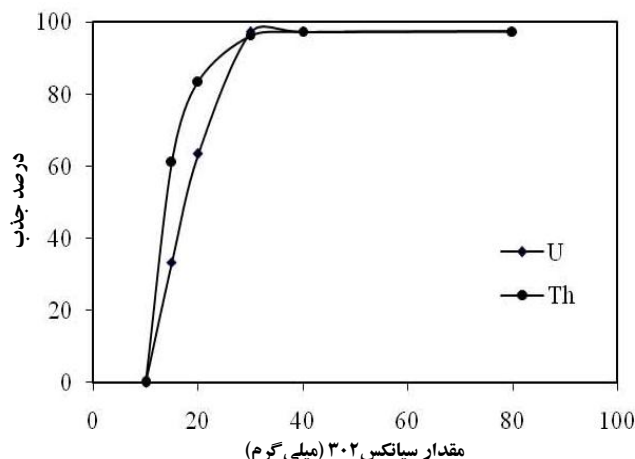


با افزایش pH محیط و تغییر شکل یون‌های اورانیم و توریم موجود در محلول به $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_6^{+}$ و $\text{Th}_2(\text{OH})_7^{+}$ افزایش توانایی سیانکس ۳۰۲ به عنوان تبادل‌گر کاتیون، میزان جذب یون‌های اورانیم و توریم به وسیله‌ی سیانکس ۳۰۲ افزایش یافت [۸]. بیش‌ترین جذب این یون‌های فلزی در $\text{pH}=6$ صورت گرفت (شکل ۱).

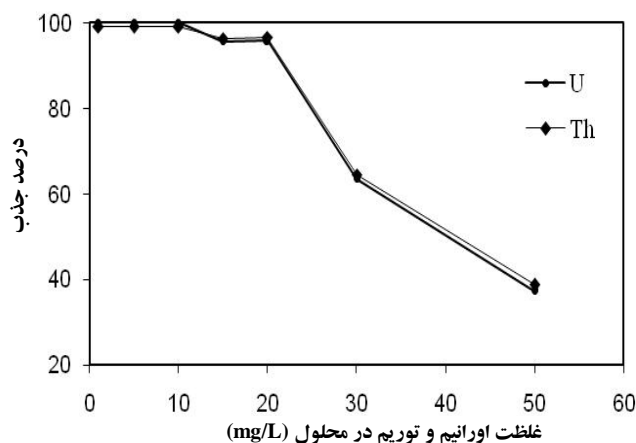


مرجع‌ها

1. M. Karve, R. V. Rajgor, J. Hazard, Solid phase extraction of lead on octadecyl bonded silica membrane disk modified with Cyanex302 and determination by flame atomic absorption spectrometry, Mater, 141 (2007) 607-613.
2. M. Bagheri, M. H. Mashhadizadeh, S. Razee, Solid phase extraction of lead on octadecyl bonded silica membrane disk modified with Cyanex302 and determination by flame atomic absorption spectrometry, Talanta 60 (2003) 839-844.
3. A. R. Ghiasvand, R. Ghaderi, A. Kakanejadifard, Selective preconcentration of ultra trace copper (II) using octadecyl silica membrane disks modified by a recently synthesized glyoxime derivative, Talanta 62 (2004) 287-292.
4. H. Ashkenani, S. Dadfarnia, A. M. Haji Shabani, A. A. Jaffari, A. Behjat, J. Hazard, Preconcentration, speciation and determination of ultra trace amounts of mercury by modified octadecyl silica membrane disk/electron beam irradiation and cold vapor atomic absorption spectrometry, Mater, 161 (2009) 276-280.
5. M. Shamsipur, A. R. Ghiasvand, Y. Yamini, Solid phase extraction of ultra trace uranium (VI) in natural waters using octadecyl silica membrane disks modified by tri-n-octylphosphine oxide and its spectrophotometric determination with dibenzoylmethane, Anal. Chem, 71 (1999) 4892-4895.
6. S. Sadeghi, D. Mohammadzadeh, Y. Yamini, Solid-phase extraction-spectrophotometric determination of uranium (VI) in natural waters, Anal. Bioanal. Chem, 375 (2003) 698-702.
7. Y. Yamini, J. Hassan, R. Mohandesi, N. Bahramifar, Preconcentration of trace amounts of beryllium in water samples on octadecyl silica cartridges modified by quinalizarine and its determination with atomic absorption spectrometry, Talanta 56 (2002) 375-381.
8. M. Karve, R. V. Rajgor, Amberlite XAD-2 impregnated organophosphinic acid extractant for separation of uranium (VI) from rare earth elements, Desalination, 232 (2008) 191-197.



شکل ۲. تغییر درصد جذب اورانیم و توریم با تغییر مقدار سیانکس ۳۰۲ بارگذاری شده روی دیسک.



شکل ۳. حداکثر درصد جذب اورانیم و توریم به وسیله دیسک اصلاح شده با ۳۰ میلی‌گرم سیانکس ۳۰۲.

۴. نتیجه‌گیری

کارآیی کارتریج‌های اصلاح شده به وسیله لیگاند سیانکس ۳۰۲ برای حذف یون‌های اورانیم و توریم بررسی شد. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که میزان جذب یون‌های اورانیم و توریم با افزایش pH محلول افزایش می‌یابد و در pH=6 به بیشینه مقدار خود می‌رسد. هم‌چنین حداقل مقدار لیگاند لازم برای جذب ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر یون اورانیم و توریم ۳۰ میلی‌گرم است.