

مطالعه جذب رادیوایزوتوپها بر یک مبادله کننده یونی جدید: سریوم (III) سیلیکات*

محمد قنادی مراغه، سیدواقف حسین، علیرضا خانچی، سیدجواد احمدی، محمد دیلمی معزی
آزمایشگاه جابربن حیان
سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

هشت نمونه مختلف از مبادله کننده یونی معدنی جدید سریوم (III) سیلیکات، تحت شرایط مختلف تهیه شده اند. ظرفیت تبادل یونی، ترموگراویمتری و جذب رادیونوکلیدها مطالعه شده است. جداسازی ^{85}Sr - ^{46}Sc و ^{232}Th - ^{147}Nd و $^{235+238}\text{U}$ - ^{147}Nd بوسیله ستونهایی از این مبادله کننده انجام گرفته است.

مبادله کننده های یونی معدنی جدید طرز تهیه،
خواص و کاربرد تحلیلی سیلیکات سریوم (III) را
گزارش داده ایم.

مراحل آزمایش مواد لازم

تمام مواد شیمیایی مصرفی از نوع تجزیه ای و از
شرکت های مرک یا آلدریج بودند.
 ^{137}Cs ، ^{140}La ، ^{141}Ce ، ^{147}Nd ، ^{232}Th ، $^{235+238}\text{U}$
 ^{115}Cd ، ^{90}Zr ، ^{85}Sr ، ^{87}Rb ، ^{60}Co ، ^{46}Sc
رادیونوکلیدهایی بودند که توسط مرکز تحقیقات
هسته ای سازمان انرژی اتمی ایران در اختیار قرار
گرفته اند.

مقدمه

مبادله کننده های یونی معدنی به علت خاصیت
انتخاب کنندگی و پایداری شان در برابر دما و تابش
پرتوزا، برای جداسازی رادیونوکلیدها از
پسمانهای هسته ای مایع ترجیح داده می شوند
(دایر و همکاران، ۱۹۹۳ - افرمنکوف و همکاران،
۱۹۹۲ - دایر و کادهیم، ۱۹۸۹ - یوگاجین و فوجی،
۱۹۸۶ - یوگاجین و آجوریا، ۱۹۸۵). نیاز مداوم
برای یافتن مبادله کننده های یونی جدیدی وجود
دارد که بتوانند روی پسمانهای هسته ای رادیوآکتیو
عمل کنند (آبه و همکاران، ۱۹۹۱ - استریت،
۱۹۸۸) و یونهای سمی را از پسمانهای مایع
برطرف سازند (هادلند، ۱۹۹۴ - کورشی و
وارشنی، ۱۹۹۱). گزارش شده است که سیلیکاتها به
عنوان مواد مبادله کننده که دارای مقاومت دمایی و
تشعشی بالا هستند اهمیت دارند (حسین و
همکاران، ۱۹۸۴ و ۱۹۹۳). برای بسط

* - اصل مقاله در:

جدول شماره ۱ شرایط سنتز و خواص سریوم (III) سیلیکات

خواص				شرایط سنتز				
ظرفیت	یون	ظرفیت	یون	ترکیب Ce:Si	pH	نسبت حجمی مخلوط کردن	a غلظت محلولها (M)	شماره نمونه
۰/۳۵	Fe ^{۳+}	۰/۱۰	H ⁺	۱:۱/۷	۵/۸۵	۱:۱	۰/۱	S-۱
۲/۹۰	Co ^{۲+}	۰/۰۸	H ⁺	۱:۱/۵۷	۶/۱۴	۱:۲	۰/۱	S-۲
۰/۶۳	Fe ^{۳+}	۰/۱۱	H ⁺	۱:۳/۳	۶/۲۴	۱:۳	۰/۱	S-۳
۰/۸۷	Fe ^{۳+}	۰/۰۹	H ⁺	۱:۰/۹۲	۲/۰۱	۱:۳	۰/۱	S-۴
۲/۷۱	Co ^{۲+}	۰/۰۸	H ⁺	۱:۲/۵	۶/۰۴	۱:۳	۰/۰۵	S-۵
۲/۸۲	Co ^{۲+}	۰/۰۷	H ⁺	۱:۵/۰	۶/۵۷	۱:۳	۰/۰۲۵	S-۶
۳/۶۰	Co ^{۲+}	۰/۰۶	H ⁺	۱:۰/۹۴	۲/۶۹	۱:۳	۰/۰۵	S-۷
۱/۵۲	Fe ^{۳+}	۰/۱۲	H ⁺	۱:۱/۴	۸/۳۸	۱:۳	۰/۰۵	S-۸

a: محلول سریوم (III) کلراید و سدیم سیلیکات

pH: pH نهایی پس از مخلوط کردن

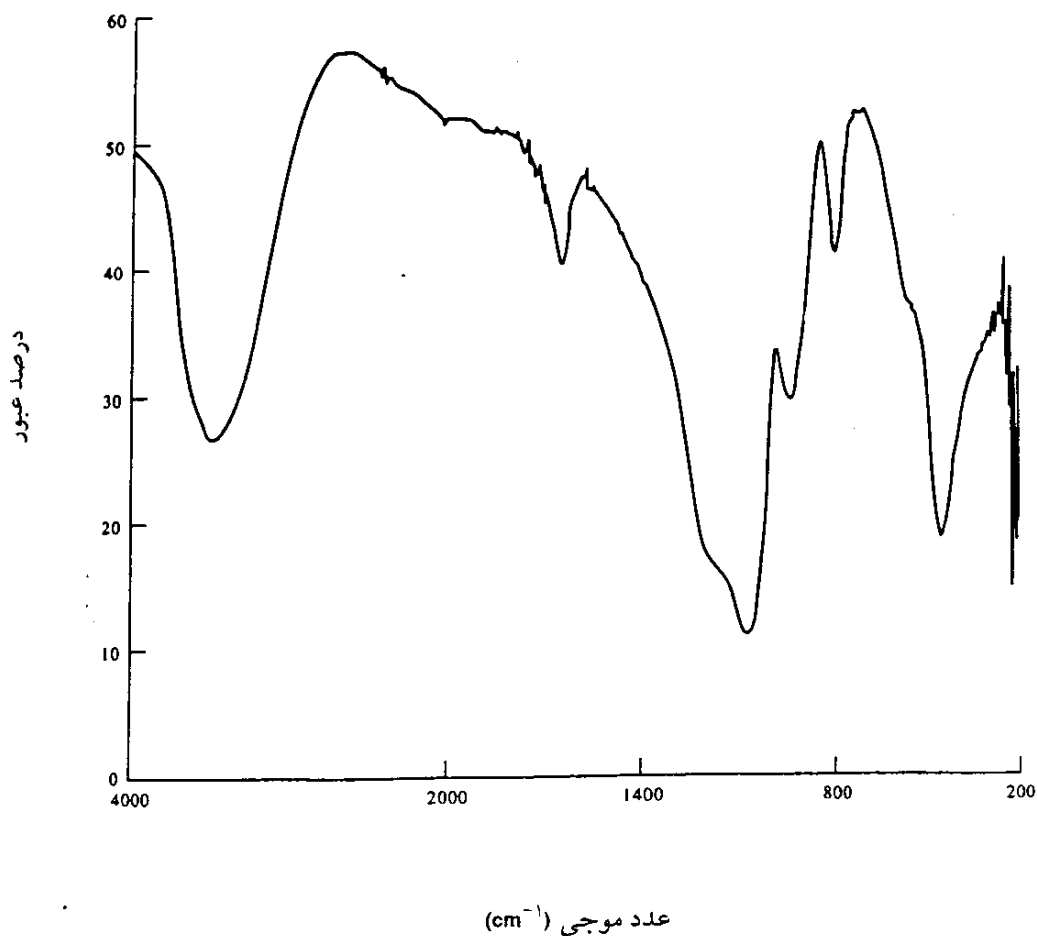
meq/g ظرفیت مبادله یون بر حسب میلی اکی والان در هر گرم مبادله کننده یون

قرص KBr اندازه گیری شد. طیف IR نمونه ۸ به

صورت H⁺ در شکل ۱ نشان داده شده است.

طیف های جذبی فروسرخ

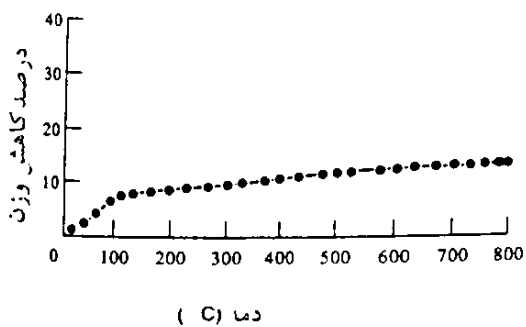
طیف های فروسرخ نمونه ها با شیوه استاندارد



شکل ۱- طیف فرسرخ سریوم (III) سیلیکات

مطالعات ترموگراویمتری

تجزیه ترموگراویمتری نمونه های مختلف با آهنگ حرارتی دقیقه/°C ۱۰۰ انجام شد. ترموگرام نمونه ۸ به صورت H⁺ در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- ترموگرام سریوم (III) سیلیکات

پایداری شیمیایی

همه نمونه‌ها در آب، اسیدهای معدنی رقیق، اتانول، متانول، استون و اتر حتی بعد از دو هفته پایدار بودند. با وجود این وقتی در HCl غلیظ و تیزاب سلطانی به مدت ۳ دقیقه حرارت داده می‌شوند تحلیل می‌روند، همچنین وقتی به مدت ۳۰ دقیقه در محلول KOH چهارمولار جوشانده شوند حل می‌شوند.

بحث

شرایط مورد استفاده برای تهیه مبادله‌کننده‌های معدنی ارتباط مهمی با اندازه و شکل حفره‌های درونی مبادله‌کننده یون دارد که ناشی از رفتار غیرعادی مبادله‌کننده یون است (دایر و همکاران، ۱۹۹۳- کورشی و وارثی، ۱۹۹۱- حسین و همکاران، ۱۹۸۴). ۸ نمونه مختلف از سیلیکات سربوم (III) تحت شرایط مختلف تهیه شد (جدول ۱). ظرفیت نمونه‌های S-۲، S-۳، S-۵، S-۸ از این مبادله‌کننده‌ها خوب بود و بنابراین برای مطالعه جذب رادیوایزوتوپها انتخاب شدند.

نتایج مندرج در جدول ۱ نشان می‌دهند که سیلیکات سربوس مانند مبادله‌کننده کاتیونی اسید ضعیف رفتار می‌کند در مقابل آزاد شدن یون H^+ مقاومت می‌نماید اما ظرفیت برای کاتیونهای دیگر بالاست و آن را به مبادله‌کننده یونی مفید تبدیل

می‌کند.

طیف IR سیلیکات سربوم (III) که در شکل ۱ نشان داده شده است می‌تواند بر اساس داده‌های IR برای سیلیکات‌ها توجیه شود (وارثی و همکاران، ۱۹۸۴، ۱۹۸۳). در اینجا اولین باند با یک ماکزیمم در 3440 cm^{-1} ، به علت آب بین لایه‌های داخلی و گروههای هیدروکسیل می‌باشد. پیک تیز در 1640 cm^{-1} ، به علت تغییر شکل ارتعاشی مولکولهای آب آزاد است. باند در 1080 cm^{-1} و دو پیک در 980 cm^{-1} و 800 cm^{-1} از مشخصات سیلیکاتها می‌باشند. پیک در 460 cm^{-1} مربوط به پیوند شیمیایی موجود بین فلز و اکسیژن است.

ترموگرام نمونه ۸ به صورت H^+ نشان داده شده است و مطالب زیر از آن استنباط می‌شود:

کاهش وزن مبادله‌کننده یون در بالای 120°C به علت از دست دادن مولکولهای آب سطح مبادله‌کننده است. در دماهای بالاتر ($120-400^\circ\text{C}$) تراکم گروههای هیدروکسیل مبادله پذیر به وقوع می‌پیوندد که رفتار عادی مبادله‌کننده‌های معدنی ترکیبی (سنتزی) می‌باشد (حسین و همکاران، ۱۹۸۴). در بالای 450°C درجه‌سانتی‌گراد کاهش تدریجی وزن به علت از دست دادن آب ساختاری است. منحنی نمونه نشان می‌دهد که حتی مبادله‌کننده تا دمای 800°C درجه‌سانتی‌گراد پایدار است.

محمد قنادهی مراغه و همکاران. مطالعه جذب رادیوایزوتوپها بر یک مبادله کننده یونی جدید: سریوم (III) سیلیکات

مختلف ضریب توزیع چندین رادیونوکلئید در آب بدون یون، روی نمونه های S-2، S-3، S-5، S-8 از مبادله کننده های یونی سیلیکات سریوس تعیین گردید (جدول ۲).

مطالعات اخیر (هوپر و مورتن، ۱۹۹۱ و ۱۹۹۰) نشان دهنده علاقه فزاینده ای در استفاده از مبادله کننده های یونی معدنی برای جداسازی رادیوایزوتوپها از جریانهای آبی است. به منظور مطالعه رفتار جذبی رادیونوکلئیدهای

جدول ۲ ضریب های توزیع عناصر روی سریوم (III)

مقادیر K_d (ml/g)

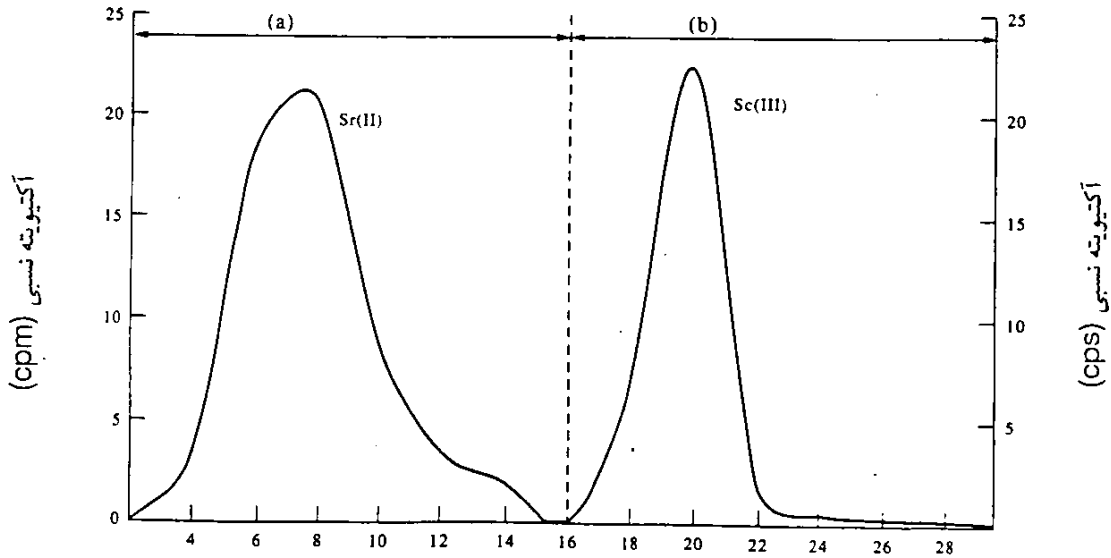
نمونه S-8	نمونه S-5	نمونه S-3	نمونه S-2	یون فلزی
۲۰/۸۷	۱۵/۰۰	۱۵/۰۰	۲۰/۸۷	Li(I)
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	Na(I)
۰/۰۰	۰/۰۰	۴/۶۸	۴/۶۸	Mg(II)
۱۴/۱۶	۵/۲۶	۱۴/۰۶	۸۱/۸۸	K(I)
۰/۰۰	۰/۰۰	۲۱/۵۴	۸/۳۷	Ca(II)
۱۰۳/۸۶	۱۰۷/۰۸	۱۰۷/۰۱	۱۱۱/۲۴	Sc(III)
۰/۴۲	۴۱/۳۸	۵/۷۰	۲۷/۳۰	Co(II)
۶/۲۹	۳/۹۲	۶/۲۹	۶/۲۹	Zn(II)
۸/۳۳	۱۱/۱۸	۲۱/۰۵	۱۹/۶۳	Rb(I)
۱/۰۳	۳/۸۰	۱۱/۳۸	۹/۳۷	Sr(II)
۲۵/۷۵	۴۲/۲۳	۱۱۸/۹۸	۴۱/۹۷	Zr(IV)
۱۴/۸۲	۲۴/۱۷	۱۶/۶۷	۲۳/۲۴	Cd(II)
۳/۹۱	۲۷/۰۶	۵۳/۴۳	۳۱/۹۶	Cs(I)
۷۲/۵۰	۴۰/۷۰	۷۴/۵۳	۴۰/۷۰	Ba(II)
۶/۷۶	۲۱/۷۵	۲۷/۴۷	۲۵/۷۰	La(III)
۱۳/۲۱	۱۷/۹۹	۳۰/۲۲	۲۶/۸۲	Ce(III)
۰/۴۴	۰/۰۰	۰/۰۰	۲/۳۰	Nd(III)
۸/۶۹	۲۸/۰۰	۱۹۷/۱۴	۹۱/۴۳	Th(IV)
۱/۲۱	۴۲/۱۶	۷۳/۵۵	۸۶/۸۹	U(VI)

عمر بالا، مانند ^{60}Co و ^{137}Cs روی نمونه S-2 دارای ترتیب جذبی $\text{Sr}^{++} < \text{Co}^{++} < \text{Cs}^+$ می باشد

رادیو استرانسیوم که همواره مورد علاقه بوده است نشان می دهد که در بین بقیه محصولات شکافت با

یونی دارد، به همین جهت جداسازی کمی رادیواسترانسیوم از رادیو اسکاندیوم روی نمونه S-۵ بسط داده شده است (شکل ۳).

که شبیه به رفتار جذبی روی مگنتیت است (افرمنکوف و همکاران، ۱۹۹۲). اسکاندیوم مقدار K_d بالایی روی چهار نمونه از این مبادله کننده های



حجم شوینده (ml)

شکل ۳ منحنی شویندگی جداسازی Sr(II)-(Sc(III))

(a): آب دوبار تقطیر شده با سرعت جریان ۰/۱ ml/min

(b): ۰/۵ مول HCl با سرعت جریان ۰/۴ ml/min و ۲/۵ گرم از مبادله کننده یون S-۵

مبادله کننده یونی جذبی نشان نمی دهد. بنابراین جداسازی های کمی ^{147}Nd از ^{232}Th و $^{235}\text{U}+^{238}\text{U}$ بوسیله (شکل های ۴ و ۵) بسط داده شده است.

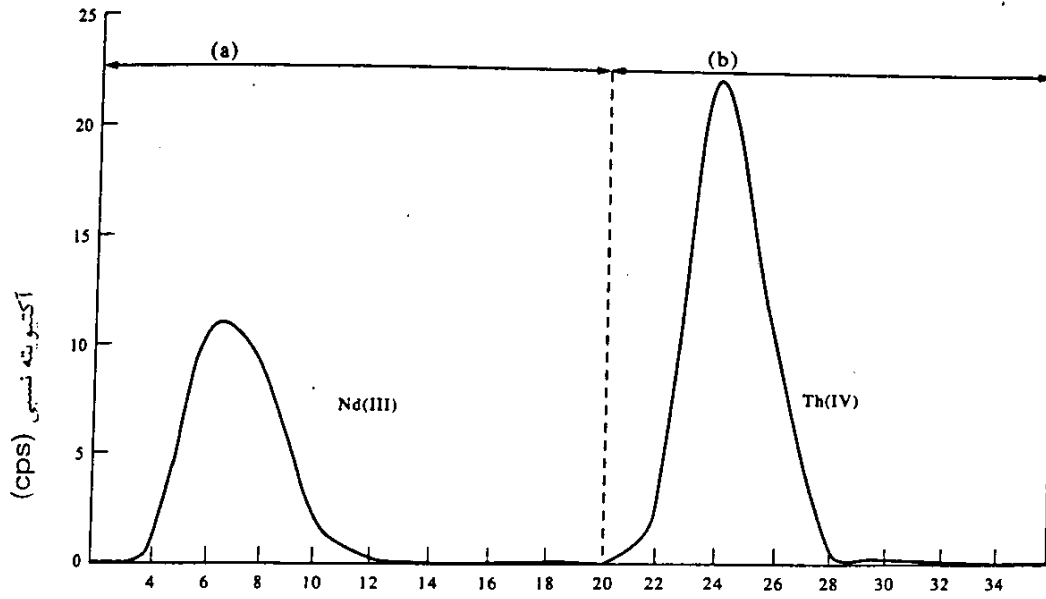
تشکر و قدردانی

نویسندگان مراتب تشکر خود را از بخش رادیوایزوتوپ سازمان انرژی اتمی ایران برای تسهیلات فراهم آورده شده آزمایشگاهی اعلام می کنند.

در اینجا به علت جذب پایین استرانسیوم، این عنصر از ستون عبور می کند در صورتی که اسکاندیوم بر روی مبادله کننده یونی جذب می شود و سپس با محلول ۰/۵ مولار HCl از ستون خارج می شود.

جداسازی $\text{Ca}^{+2}-\text{Sc}^{+3}$ نیز تحت شرایط مشابه امکان پذیر است. Th و U بر روی نمونه S-۳ به صورت هیدروکسید کمپلکس چند هسته ای جذب می شوند (افرمنکوف و همکاران، ۱۹۹۲) و مقادیر K_d بالا نشان می دهند در صورتیکه Nd بر روی این

محمد قنادی مراغه و همکاران. مطالعه جذب رادیوایزوتوپها بر یک مبادله کننده یونی جدید: سریوم (III) سیلیکات

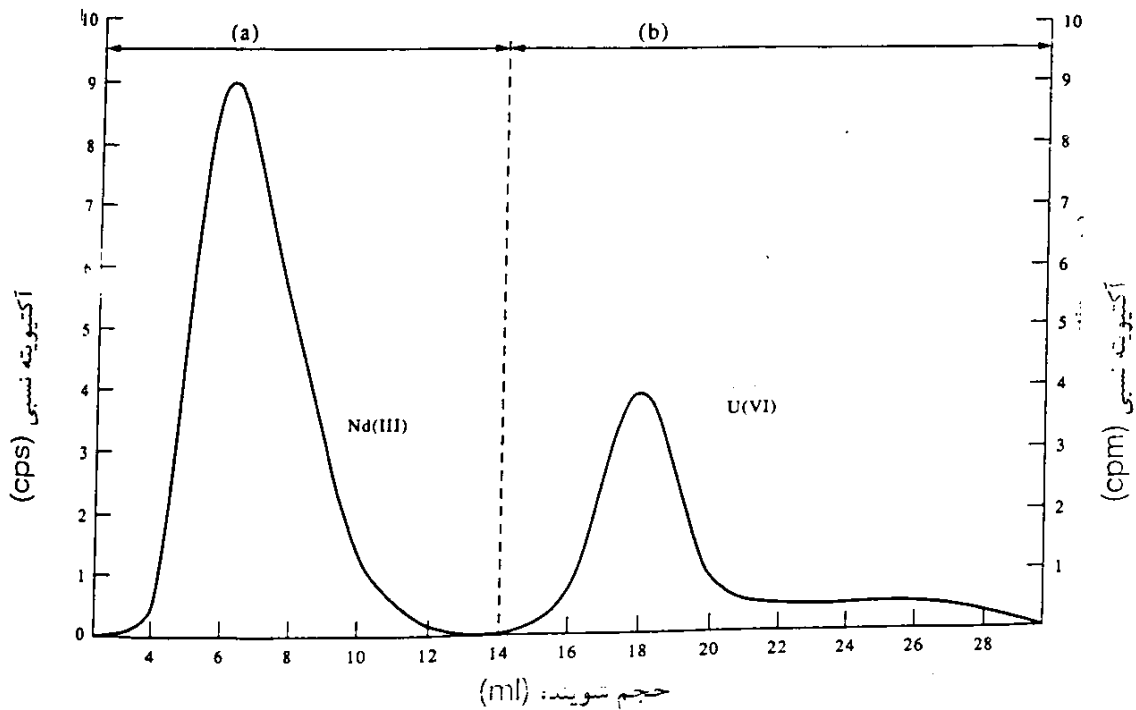


حجم شوینده (ml)

شکل ۴- منحنی شویندگی جداسازی Nd(III)-Th(IV)

(a): آب دوبار تقطیرشده با سرعت جریان ۰/۱ ml/min

(b): ۰/۵ مول HCl با سرعت جریان ۰/۴ ml/min و ۲/۵ گرم از مبادله کننده یون S-۳



حجم شوینده: (ml)

شکل ۵- منحنی شویندگی جداسازی Nd(III)-U(VI)

(a): آب دوبار تقطیرشده با سرعت جریان ۰/۱ ml/min

(b): ۰/۵ مول HCl با سرعت جریان ۰/۴ ml/min و ۲/۵ گرم از مبادله کننده یون S-۳

References

1. M. Abe, T. Kataoka and T. Suzuki, (Eds) *New Developments in Ion-Exchange*. Elsevier, Kodansha, Tokyo (1991).
2. A. Dyer and F.H. Kadhim, Inorganic ion-exchangers for the removal of zirconium, hafnium and niobium radioisotopes from aqueous solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 131,161(1989).
3. A. Dyer M.J. Hudson and P.A. Williams (Eds), *Ion-Exchange Processes: Advances and Applications*. Royal Society of Chemistry, London (1993).
4. V. Efremkov, E. Hooper and V. Kourim, (Eds) *Use of inorganic sorbents for treatment of liquid wastes and backfill of underground repositories*. IAEA-TECDOC-675, IAEA, Vienna (1992).
5. C.E. Harland, *Ion-Exchange: Theory and Practice*. Royal Society of Chemistry, London (1994).
6. E.W. Hooper and A.D. Moreton,, *Investigation of absorbers Toray Industries (Japan), Ionex ion exchange fibres for the removal Radionuclides from an aqueous waste stream*. Report AERE-G5492, AEA Technology, Harwell (1990).
7. E.W. Hooper and A.D. Moreton, *Investigation of magnesium electron absorbers for the removal of radionuclides from aqueous waste system*. Report AEA-D&R-0245, Harwell (1991).
8. S.W. Husain, M.G. Marageh and M. Anbia, Radionuclides sorption on lanthanum silicate; a new ion exchanger. *J. Appl. Radiat. Isot.* 44, 745 (1993).
9. S. W. Husain. M.G. Marageh and S. Rasheedzad, Synthesis and ion exchange properties of cerium (IV) selenite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 84,239 (1984).
10. M. Qureshi and K.G. Varshney (Eds) (1991) *Inorganic Ion Exchangers in Chemical Analysis*. CRC Press, Florida.
11. M. Streat, (Ed) (1988) *Ion Exchange for Industry*. Ellis- Horwood, Cambridge.
12. M. Ugajin and S. Ajuria (Eds) (1985) *Inorganic ion exchangers and adsorbents for chemical processing in the nuclear fuel cycle*. IAEA - TECDOC-337, IAEA, Vienna.
13. M. Ugajin and Y. Fujii. (Eds) *Ion exchange technology in the nuclear fuel cycle*, IAEA - Tecdoc-365, IAEA, Vinna (1986).
14. K.G. Varshney, S. Agrawel and K. Varshney, *Synthesis, Ion exchange behaviour and analytical applications of a new crystalline and stable zirconium (IV)*.

- Arsenosilicate cation-exchanger: analysis of some silicate rocks. Sepn. Sci. Technol. 18,59 (1983).
15. K.G. Varshney, S. Agrawal, K. Varshney, U. Sharma and S. Rani, Radiation stability of some thermally stable ion exchangers. J. Radioanal. Nucl. Chem. 82, 299 (1984a).
 16. K.G. Varshney, U. Sharma and S. Rani, Synthesis, analytical applications of thorium phosphosilicate, a new mercury selective cation exchanger. J. Indian Chem. Soc. 61, 220 (1984b).
 17. A.I. Vogel Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 4th Edn. London (1979).

ABSORPTION STUDIES OF RADIONUCLIDES ON A NEW ION EXCHANGER: CERIUM (III) SILICATE

*M. Ghannadi Maragheh, S. Waghef Hossein, A. R. Khanchi,
S. J. Ahmady and M. Deilami Moezi
Jaber Ibn Hayan Research Laboratories
Atomic Energy Organization of Iran*

Abstract

Eight different samples of a new inorganic ion-exchanger cerium (III) silicate have been prepared under varying conditions. Ion-exchange capacity, I.R., thermogravimetry and sorption of radionuclides have been studied. Separations of ^{85}Sr - ^{46}Sc , ^{147}Nd - ^{232}Th and ^{147}Nd - $^{235+238}\text{U}$ have been developed on columns of this ion-exchanger.