

تعیین ثابت پایداری سربیم و عناصر ترانس اورانیوم با اسیدهای آمینوپلی کربوکسیلیک

ایرج بیات و ماهرخ سلطانی
معاونت مواد اولیه و سوخت
واحد پسمانداری
سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

از بدو تهیه عناصر ترانس اورانیوم در مراکز پژوهشی کشورهای پیشرفته جهان، روشهای مختلفی برای جداسازی این عناصر در حال توسعه و تکوین میباشند. به منظور جداسازی این عناصر از یکدیگر با صورت گروهی از سایر گروهها که با این گروه خواص شیمیایی کاملاً مشابهی دارند، تا بحال از روشهایی از قبیل الکترولیز، الکتروفورز، رسوبگیری، کروماتوگرافی کاغذ و همچنین از روش استخراج مایع از مایع و روش تبادل یونی استفاده شده است. در بین این روشها، روش تبادل یونی و استخراج مایع از مایع از درجه اهمیت خاصی برخوردار است. روش تبادل یونی که اغلب بر اساس میل تشکیل کمپلکسهای پایدار با اسیدهای آمینوپلی کربوکسیلیک استوار است، در این کار پژوهشی مورد استفاده قرار گرفته است.

هدف از انجام این کار پژوهشی تشکیل کیلیتهای (Chelates) پایدار با کاتیونهای سه ظرفیتی ^{244}Cm و ^{241}Am ، ^{144}Ce با کمپلکسهای H_3NHEDTA ، H_5DTPA و H_6TTHA توسط روش تبادل کاتیونی میباشند. در این زمینه بررسیهایی از نظر آزمایشی برای تعیین ثابت پایداری و فاکتور جداسازی این عناصر بشرح ذیل انجام گرفته است.

- ۱- اندازهگیری سرعت واکنش و زمان لازم برای رسیدن سیستم بحالت تعادل.
- ۲- محاسبه تاثیر شدت یونی در غلظتهای مختلف بر ضریب تقسیم در PH ثابت.
- ۳- محاسبه ضریب تقسیم در غیاب و حضور کمپلکسون با یونهای سه ظرفیتی مابین فازمائی $(\text{NH}_4, \text{H}) \text{Ce O}_4$ و رزین تبادل کاتیونی Dowex50-x₁₂ بصورت NH_4^+ در درجه حرارت و شدت یونی ثابت.
- ۴- محاسبه غلظت لیگانداسیدهای مصرف شده در PH های اندازهگیری شده.
- ۵- محاسبه ثابت پایداری و فاکتور جداسازی کیلیتهای تشکیل شده.
- ۶- بحث و اظهارنظر در زمینه امکان جداسازی عناصر بکاربرده شده با توجه به ثابت پایداری ترکیبات تشکیل شده و فاکتور جداسازی آنها.

مقدمه

بیش از چهل سال از تاریخ کشف عناصر ترانس اورانیوم میگذرد . در این مدت پژوهشهای علمی و تکنیکهای مدرن و پیشرفته در زمینه شیمی این عناصر و ترکیبات آنها از نظر جداسازی و تهیه و تولید آنها در کشورهای پیشرفته جهان انجام گرفته است . امروز با اطمینان میتوان گفت که این عناصر مصنوعی بعلت کاربرد خاصی که از نظر تولید انرژی و استراتژیکی دارند تغییرات بزرگی را در جهان بوجود آورده و در آینده نیز بوجود خواهند آورد . طبق اطلاعات موجود میتوان اظهار نظر نمود ، که شیمی عناصر ترانس پلوتونیوم بهتر از سایر عناصر کلاسیک شناخته شده است . برخی از عناصر ترانس اورانیوم بعلت خواص هسته‌ای ، از نظر کاربردی جالب و موارد استفاده آنها در درجه اول جهت تهیه سوخت برای راکتورها و همچنین منبع انرژی میباشد . از پلوتونیوم-۲۳۸ در صنعت برای تهیه باتری‌های رادیوایزوتوپ در حد کیلوگرم و در پزشکی جهت ساخت دستگاه تنظیم ضربان قلب (Pace Makers) و ساخت قلب مصنوعی استفاده میشود . کوریم-۲۴۲ که ماده اولیه جهت تهیه پلوتونیوم-۲۳۸ میباشد دارای توان حرارتی ۱۲۰ وات برگرم بوده و ۷۰۰ میلی‌گرم آن میتواند یک لیتر آب را برای مدت طولانی بجوش آورد ، و یک گرم آن قادر است اطاق تاریکی را روشن کند . از این رو تولید ، جداسازی و تخلیص شیمیائی این رادیونوکلئیدها بروشهای مختلف رادیوشیمیائی با توجه به خواص هسته‌ای آنها از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است . بعلت ساختمان خاص الکترونی و شباهت زیاد این عناصر به یکدیگر و بخصوص به سری لانتانیدها ، جداسازی آنها از هم بروشهای کلاسیک مشکل بنظر میرسد . تا بحال روشهای مختلفی برای این منظور مورد استفاده قرار گرفته‌اند که در بین آنها روش استخراج مایع از مایع و روش تبادل یونی از اهمیت خاصی برخوردار بوده

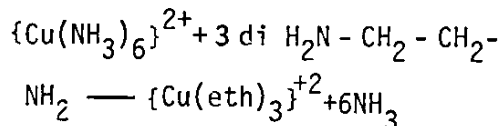
است . روش تبادل یونی که اغلب بر اساس میل تشکیل کمپلکس عناصر ترانس اورانیوم با لیگندهای چنددندانه‌ای و تشکیل کی‌لیتهای (Chelates) پایدار استوار است ، روشی است که در این کار پژوهشی مورد استفاده قرار گرفته است . اسیدهای آمینولی- کربوکسیلیک با فلزات آمرسیم-۲۴۱ ، کوریم-۲۴۲ و سربم-۱۴۴ در PH های مختلف تشکیل کی‌لیتهای ML₂ ، ML و MHL را میدهند که این خودبه‌آرایش الکترونی اتم مرکزی و ساختمان لیگاند بعنوان عامل الکترون دهنده بستگی دارد . در این مقاله تشکیل کمپلکس عناصر ترانس اورانیوم و سربم-۱۴۴ با اسیدهای آلی مانند DTPA دی‌اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید H₆ TTHA تری‌اتیلن تترا آمین هگزا - استیک اسید و همچنین H₃NHEDA هیدروکسی اتیل - اتیلن دی‌آمین تری‌استیک اسید در شدت یونی ثابت در محلول یکدهم مولار آمونیم پرکلرات بررسی و عمل نیتراسیون در گستره PH مابین ۵-۲ در غیاب و حضور کمپلکس دهنده انجام میشود . از تعیین ضریب تقسیم در حضور و غیاب کمپلکس و محاسبه غلظت لیگاند در PH های مختلف ثابت پایداری و فاکتور جداسازی آنها محاسبه گردیده است . این روش در روند جداسازی رل بسیار مهمی را برای تخلیص شیمیائی سوخته‌های هسته‌ای از نظر تکنیکی بازی میکند ، چون عناصر ترانس اورانیوم اغلب ساطع-کننده پرتو آلفا میباشد ، لذا انجام آزمایش می‌باید طبق حفاظت و ایمنی خاصی انجام شود تا حتی-الامکان از آلودگی داخلی نسبت به پرتوهای آلفا جلوگیری بعمل آید . چه آلودگی داخلی بدن نسبت باین مواد و رفع آلودگی آن از بدن انسان روشهای خاصی را از نظر انجام کار طلب میکند .

ترکیبات کمپلکس

ترکیبات کمپلکس در شیمی مفهوم گسترده‌ای را در برمیگیرند . طبق نظریه گالوین (Calvin) و

باشند. گیرنده الکترون اتم مرکزی نامیده میشود، و با علامت M مشخص می‌گردد. لیگاند را یونهای اسیدتفکیک شده یا مولکولهای پیوسته در کمپلکس تشکیل میدهد. در این، کارپژوهشی کوشش شده از نشانه‌ها و تعاریف و جداول ثابت پایداری (Stability Constant) استفاده گردد.

لیگاندهای مختلف که به اسیدهای مختلف تعلق دارند، در نتیجه تغییر PH هیدروژن آنها بتدریج تفکیک شده و در شیمی کمپلکس آنها با علامت نشان میدهند و لیگاندهایی که اسیدهای آن تفکیک نشده بصورت H_nL در نظر گرفته میشوند، که در اینجا n تعداد نیدروژن‌های قابل تفکیک را نشان میدهد. تعداد لیگاندهایی که دور اتم مرکزی را احاطه کرده‌اند عدد کوئوردیناسیون میگویند. در کمپلکسهای یک دندانهای فقط یک لیگاند به اتم مرکزی پیوند شیمیایی دارد. در صورتیکه در تشکیل کی- لیتها لیگاندهای چنددندانهای خرچنگوار به اتم مرکزی از جوانب مختلف متصل میشوند. در سیستم کمپلکسهای کی لیت، آنژیوبی نقش بسیار مهمی را بازی میکند. برای روشن شدن تاثیر آنژیوبی، کمپلکس $\{Cu(NH_3)_6\}^{++}$ را که کمپلکس نسبتاً پایدار با رنگ آبی میباشد در نظر میگیریم. چنانچه باین کمپلکس اتیلن دی‌آمین اضافه کنیم پس از چند لحظه رنگ آبی کمپلکس بکلی از بین میرود. دلیل از بین رفتن رنگ آن تشکیل کی لیت حاصل از ملکول اتیلن دی‌آمین از تخریب شدن کمپلکس $\{Cu(NH_3)_6\}^{++}$ میباشد.



در اینجا اتیلن دی‌آمین که یک لیگاند دو دندانهای میباشد به مس نزدیک شده و آن را از کمپلکس ذکر شده جدا کرده و با آن تشکیل کمپلکس پایدارتری را میدهد. در نتیجه این واکنش ۶ ملکول

مارتل (Martell) (۱) کمپلکس ترکیبی است مابین یون فلزی و یک الکترون دهنده و یا طبق تعریف رمی (Remy) (۲) کمپلکس یک گروهی از اتمها است که ضمن ترکیب شیمیایی مانند یک رادیکال برجا مانده ولی مانند آنها پایدار نیست. طبق نظریه کاتن (Cotton) و ویلکینسون (Wilkinson) (۳) یک کمپلکس در اثر همبستگی اتم مرکزی M با یک یا چند لیگاند، و ایجاد یک مجموعه ML_n میباشد. دودن (Duden) (۴) معتقد است که کمپلکس امتزاج شیمیایی اتمهای متعددی است که ایجاد یک گروه را نموده و این گروه والانسهای آزاد داشته و واکنشهای مختلفی را برخلاف یون تشکیل دهنده خود نشان میدهد. مفهوم کی لیت ابتدا در سال ۱۹۲۰ توسط مورگان (Morgan) و درو (Drew) (۵) بیان گردید، ترکیب کمپلکسی را مشخص مینماید که در آن یک لیگاند یا دواتم الکترون دهنده به اتم مرکزی متصل است.

این تعریف کاملاً مشخص، زمانی مورد توجه قرار میگردد که حداقل یک و یا کلیه اتمهای الکترون دهنده فقط یک پیوند فرعی داشته باشند، مانند اتمات در ملکول گلیسین اکثراً "کمپلکسهای آلی نیز با دواتم دهنده الکترون که بصورت پیوند اصلی متصل شده‌اند کی لیت نامیده میشود. چنانچه لیگاند یک اسید معدنی چندبازی مانند اسید - سولفوریک باشد اصطلاح کی لیت را بکار نمی‌برند، چه در این صورت کی لیت تشکیل نمیشود. همچنین مفهوم لیگاند نیز به صورتهای مختلفی بکار برده شده است، از یک طرف منظور از آن اتم الکترون دهنده می‌باشد، و از طرف دیگر کلمه لیگاند به اسیدی اطلاق میشود که آنیون آن با اتم مرکزی ایجاد یک کمپلکس بنماید. بنابر تعاریف ذکر شده، میتوان کمپلکس را بعنوان واحدی در نظر گرفت که از همبستگی دو یا چندین جزء ساده تشکیل شده است که هر کدام از آنها بدون وابستگی بیکدیگر میتوانند وجود داشته

ایرج بیات و ماهرخ سلطانی . تعیین ثابت پایداری سریم و عناصر ترانس اورانیوم .

آرایش الکترونی عناصر ترانس اورانیوم

بر اساس جدول تناوبی ، توریم و عناصر سنگین تر از آن تشکیل یک سری چهارده نائی از عناصر رادیو-اکتیو مصنوعی را میدهند که الکترونهاى اضافه شده به آنها بترتیب اربینالهای داخلی $5f$ را برمیکنند. آرایش الکترونی این سری از عناصر شباهت زیادی به فلزات قلیائی خاکی نادر (لانتانیدها) دارد که از سریم با عدد اتمی ۵۸ شروع شده و به لوتسیوم (LU) که عدد اتمی آن ۷۱ میباشد ختم میشود. این سری هم بهمان طریق اربینالهای داخلی $4f$ را پر میکند . برای این دوسری از عناصر که تحت عنوان آکتینیدها و لانتانیدها نامگذاری شده اند ، طبق نظریه پروفسور گلن سیبرگ (G. Seaborg) محقق و اتم شناس معروف آمریکائی و کاشف تعدادی از عناصر ترانس اورانیوم میتوان آرایش الکترونی $5f^{14} 6d^1 7s^2$ را در نظر گرفت که عدد کوانتوم اصلی برای این دوسری بترتیب ۶ و ۷ میباشد . همانطوریکه میدانیم اربینالهای داخلی $5f, 4f$ تاثیرات کمی روی خواص شیمیائی این سری از عناصر دارد . چون این عناصر دارای آرایش الکترونی مشابهی میباشد لذا در فعل و انفعالات شیمیائی خواص کاملاً " مشابهی از خود نشان میدهند . ولی خواص فیزیکی آنها که مربوط به کم شدن حجم و کاهش شعاع یونی با افزایش عدد اتمی میباشد امکانات مناسبی را برای جداسازی این عناصر از یکدیگر به محققین عرضه میکند ، که با استفاده از روش تبادل یونی و انتخاب استخراج کننده مناسب تشکیل دهنده کی لیت میتوان برای جداسازی این عناصر در مقیاس وسیع صنعتی استفاده کرد . طبق نظریه داوسن (Dawson) چهارده عنصری که بعد از آکتینیوم در جدول تناوبی قرار گرفته اند ، نه تنها دارای آرایش الکترونی $5f^{14} 6d^1 7s^2$ میباشد بلکه میتوان برای عناصر توریم ، پروتاکتینیوم ، اورانیوم و

آمونیاک آزاد میشود . همانطوریکه در روابط ترمو-دینامیکی آمده است آنتروپی ، مقیاسی است از نظم و بی نظمی در داخل سیستم که با افزایش حجم بی نظمی در داخل سیستم افزایش یافته و آنتروپی که روندی تعیین کننده برای پایداری کی لیتها میباشد نیز بالا میرود ، و در نتیجه ثابت پایداری اینگونه کمپلکسها طبق روابط ترمودینامیکی از پایداری بیشتری برخوردار میگردد . این روند را میتوان با استفاده از روابط ترمو-دینامیکی ذیل توجیه کرد :

$$\Delta G = - \text{Const.} \cdot \frac{Z}{r}$$

که در این رابطه :

ΔG : انرژی آزاد شده

Z : بار یون فلزی

r : شعاع یون فلزی بر حسب انگسترون

است . ملاحظه میشود که برای یک سری از عناصر چنانچه بار یونی آنها یکسان باشند ، هر چه شعاع یونی کاهش یابد ΔG منفی تر میشود و از طرفی داریم :

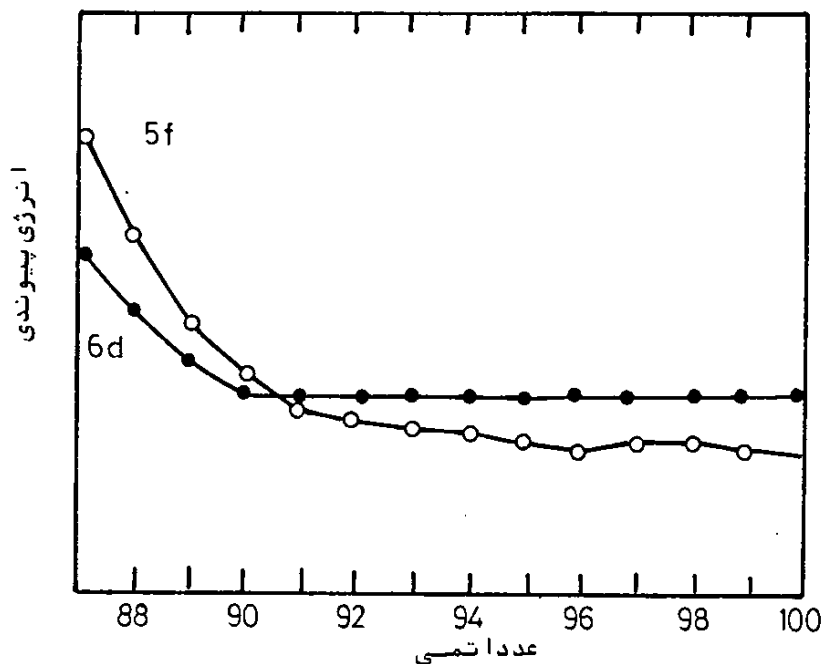
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

افزایش ثابت پایداری لیگاندهای چنددندانه ای در رابطه با ΔS بوده نه با ΔH و در لیگاندهای یک دندانه ای عکس آن میباشد . از اینرو تغییرات ΔG نقش تعیین کننده ای را در ثابت پایداری کی لیتها داشته ، یعنی با افزایش آنتروپی در درجه حرارت ثابت طبق روابط بالا ΔG منفی تر شده و در نتیجه ثابت پایداری (β) افزایش می یابد . و میتوان گفت کاهش شعاع یونی باعث افزایش آنتروپی سیستم و در نتیجه افزایش ثابت پایداری سیستم کی لیتهاى تشکیل شده میگردد (۶ ، ۷) . از این رو در سری آکتینیدها و لانتانیدها با نقصان شعاع یونی ثابت پایداری آنها افزایش می یابد ، که این نقصان شعاع یونی با افزایش عدد اتمی نقش مهمی را برای جداسازی این عناصر از یکدیگر دارا میباشد .

طبق اطلاعات طیف سنجی دارای آرایش الکترونی $7s^2-6d^1-5f^n$ می باشد. از کوریم به بعد الکترونهاى اضافه شده اربیتال $5f$ را پر میکند که این خود پائین بودن تراز انرژی اربیتالهای $5f$ را مدلل میسازد. چه این عناصر اغلب بصورت کاتیونهای سه ظرفیتی با خواص شیمیائی کاملاً مشابهی ظاهر میشوند. بدلیل این تشابه شیمیائی در ارتباط با آرایش الکترونی میتوان واکنشهای شیمیائی آکتینیدها را از نظر کیفی قبلاً "پیشبینی نمود (شکل ۱).

ترکیبات این عناصر در محلول آبی بصورت یونهای ثیدراته سه ظرفیتی موجود می باشد. این عناصر در PH های بالا خواص ثیدرولیز بیشتری را در غیاب کمپلکس از خود نشان میدهد. کمپلکس دهنده های قوی چنددندانه ای در PH های پائین (درحد ۱/۵) با عناصر ترانس اورانیوم تشکیل

نیونیم نیز آرایش الکترونی $7s^2 6d^n$ را پیشنهاد نمود. این پیشنهاد علمی بروشنی نشان میدهد که چرا این عناصر میتوانند در ترکیبات شیمیائی بصورت یونهای چهار ظرفیتی، پنج ظرفیتی و حتی شش ظرفیتی ظاهر شوند. اگر این عناصر فقط آرایش الکترونی $5f$ را دارا بودند، می بایست اغلب به صورت یونهای سه ظرفیتی در واکنشهای شیمیائی ظاهر میشدند. با احتمال قوی میتوان گفت در بدو شروع سری آکتینیدها تراز انرژی $6d$ خیلی پائینتر از تراز انرژی $5f$ می باشد. بطوریکه میتوان آرایش الکترونی $7s^2-6d^n$ را برای پاره ای از آنها در نظر گرفت که با ظاهر شدن ظرفیتهای 4, 5, 6 از نظر تئوری قابل توجیه کرد (۸). با افزایش انرژی اربیتال $6d$ و هم تراز شدن با اربیتال $5f$ تعادل انرژی بین آنها بوجود می آید که در جدول تناوبی میتوان اورانیوم را نام برد. آمرسیم (Americium)



شکل ۱- انرژی پیوندی اربیتال $5f$ و $6d$ را برای آکتینیدها در تابعیت از عدد اتمی نشان می دهد.

ایرج بیات و ماهرخ سلطانی . تعیین ثابت پایداری سریم و عناصر ترانس اورانیم .

در روند تعادل شیمیائی غلظت یکی از دو کاتیون را در دو فاز ثابت نگهداشته و سپس فاکتور $Me^+(aq) / Me^+(Resin)$ را به ثابت تعادل مربوط می‌کنیم . همانطوریکه قبلاً توضیح داده شد رزین تبادل کاتیونی باید کاملاً توسط یون NH_4^+ باردار باشد و برای ثابت نگهداشتن شدت یونی از محلول یکدهم مولار آمونیم پرکلرات استفاده میشود که با افزایش آن میتوان شدت یونی را در کلیه مراحل آزمایش ثابت نگاه داشت . ضریب تقسیم را میتوان

$$D_0 = \frac{Me^{3+}(Resin)}{Me^{3+}(aq)} = \quad (2)$$

$$K = \frac{Me^+(Resin)}{Me^+(aq)} \cdot Me^+(W) = Const$$

لازم به تذکر است که در روش تبادل یونی برای گرفتن اطلاعات لازم در زمینه پیوند شیمیائی ، بین لیگاند و اتم مرکزی از نظر شمارش ، اکتیویته کمی با نیمه عمر مناسب مورد نیاز است . این خود بطور رضایت بخشی یکی از برتریهای این روش را نسبت به سایر روشهای دستگاهی از قبیل پتانسیومتری و اسپکتروفتومتری ثابت میکند . در زمینه گسرفتن اکتیویته از رزین توسط کمپلکسونها و تشکیل کی-لیت باید باین موضوع توجه کافی داشت که کمپلکسها اغلب از نظر بار الکتریکی باید خنثی یا حتی دارای بار منفی باشند ، که نتوانند در سیستم تبادل کاتیونی شرکت فعال و یا نقش موثری داشته باشند ، چه اگر ترکیب تشکیل دهنده کمپلکس دارای بار مثبت باشد عمل تعویض یونی مابین رزین و کمپلکسون انجام میگردد .

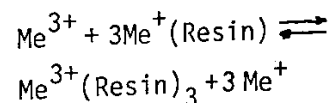
چنانچه غلظت کاتیونی فلزی را در فاز آبی بروش رادیومتری تعیین کنیم ، این غلظت شامل یون فلزی در فاز آبی و همچنین قسمتی از فلز متصل به کمپلکس را مشخص میسازد .

از این رو ضریب تقسیم نابع تشکیل کمپلکس مابین لیگاند و اتم مرکزی میباشد که میتوان آنرا طبق رابطه

کی لیت میدهند و این کی لیتها در PH های بالا توسط عمل ئیدرولیز بصورت رسوب از سیستم خارج میشوند .

تعیین ثابت پایداری

اگر محلولهایی از نمک یا کاتیون سه ظرفیتی از سری آکتینیدها و لانتانیدها را در یک ظرف پلی - اتیلن بارزینهای تبادل کاتیونی تا حد رسیدن به تعادل در تماس آوریم ، قسمتی از کاتیونهای این عناصر تدریجاً جذب رزین تبادل کاتیونی میگردد . این عمل جذب خود یک واکنش تعادلی است که میتوان آنرا طبق تعریف ثابت تعادل بیان کرد . رزینهای تبادل کاتیونی که جهت اهداف پژوهشی بکار میروند اکثراً شامل کاتیونهای یک ظرفیتی است که با یونهای ئیدروژن و سدیم باردار میباشند . برای بررسی در زمینه تعادل شیمیائی و تعیین ضریب تقسیم و تشکیل کمپلکس از محلول یک دهم مولار آمونیم پرکلرات استفاده شده است . از این رو برای اجتناب از شرکت یونهای مختلف در سیستم تبادل یونی ، رزین تبادل کاتیونی را پس از انجام شستشو های لازم بصورت NH_4^+ فرم در میآوریم ، حال اگر کاتیونی از یک فلز سه ظرفیتی باین رزین اضافه شود ، طبق واکنش زیر تعویض یونی مابین کاتیون یک ظرفیتی Me^+ و کاتیون سه ظرفیتی Me^{3+} انجام میگردد :



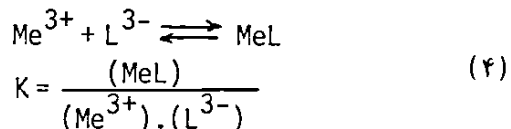
در این واکنش بحث از یک روند جذبی خالص نیست ، بلکه بیشتر مربوط بیک تعویض یونی متقابل بین دو کاتیون یک ظرفیتی و سه ظرفیتی میباشد . در اینجا ثابت تعادل ، غلظت دو کاتیون را در دو فاز آبی و جامد شامل میشود .

$$K = \frac{Me^{3+}(Resin) \cdot Me^+(aq)}{Me^{3+}(aq) \cdot Me^+(Resin)} \quad (1)$$

ذیل بیان کرد:

$$D = \frac{Me^{3+}(Resin)}{Me^{3+}(aq) + Me^{3+}(Complex)aq} \quad (2)$$

در صورتیکه لیگاند ما یک لیگاند سه دندانه‌ای باشد با کاتیونهای سه ظرفیتی این سری از عناصر طبق واکنش زیر تشکیل کی لیت MeL را میدهد.



ولی لیگاندها با توجه به تعداد گروههای الکترون دهنده و موقعیتهای فضائی که دارند اغلب قادرند در PH پائین تشکیل کمپلکس ثیدروژن کی لیت MHL و در PH های متوسط و بالا تشکیل کمپلکسهای $M_{-1}L_2$ و غیره را بدهند.

از روابط ۲ و ۳ و ۴ با معلوم بودن غلظت لیگاند و ضریب تقسیم در غیاب و حضور کمپلکس دهنده میتوان در PH های مختلف ثابت پایداری را طبق رابطه ذیل که بحرف K نشان داده شده است محاسبه کرد.

$$D = \frac{D_0}{1 + K(L^{-3})} \quad (5)$$

درشیمی کمپلکس عموماً " ثابت پایداری را بحرف نشان میدهند. در روش اسپکتروفتومتری میتوان تشخیص کمپلکسهای ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳ و غیره را بخوبی مشاهده کرد. ولی در روش تبادل یونی فقط تشکیل کمپلکس ۱:۱ و ۱:۲ و در صورت امکان تشکیل کمپلکس MHL امکان پذیر میباشد. رابطه (۵) تشکیل کمپلکس ۱:۱ را نشان میدهد. یعنی یک ملکول از یک لیگاند چند دندانه‌ای به اتم مرکزی مربوط است. برای تشکیل کمپلکس ۱:۲ از رابطه ذیل استفاده میشود:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0} \{ (1 + \beta_1(L) + \beta_2(L^2)) \} \quad (6)$$

از نظر تئوری رابطه کلی برای تشکیل کی لیتهای

مختلف را میتوان بصورت زیر نشان داد:

$$\text{Log} \left(\frac{D_0}{D} - 1 \right) = \quad (7)$$

$$\text{Log} \{ \beta_1(L) + \beta_2(L^2) + \dots + \beta_n(L^n) \}$$

در رابطه (۷) β_1 ، β_2 و β_n ثابتهای پایداری کی لیتهای تشکیل شده میباشد. در روش تبادل یونی از نظر ترسیمی اغلب با تشکیل کمپلکس ۱:۱ و ۱:۲ سروکار داریم، و برای محاسبه ثابت پایداری آنها میتوان رابطه (۷) را بصورت زیر خلاصه کرد.

$$\text{Log} \left(\frac{D_0}{D} - 1 \right) = \text{Log} \{ \beta_1(L) + \beta_2(L^2) \} \quad (8)$$

حال اگر در رابطه فوق (۸)، $\beta_1(L) > \beta_2(L^2)$ باشد در این صورت میتوان از تشکیل کمپلکس ۱:۱ در مقابل $\beta_1(L)$ صرف نظر کرد و در نتیجه خواهیم داشت:

$$\beta_1 = \left(\frac{D_0}{D} - 1 \right) / L \quad (9)$$

$$\text{Log} \left(\frac{D_0}{D} - 1 \right) = \text{Log}(L) + \text{Log} \beta_1 \quad (10)$$

در این صورت چنانچه $\text{Log} \left(\frac{D_0}{D} - 1 \right)$ را نسبت به $\text{Log}(L)$ رسم کنیم، خطی راست با ضریب زاویه یک خواهیم داشت در صورتیکه این منحنی از خط راست انحراف داشته باشد این بدان معنی است که در PH بالا کمپلکس ۱:۲ نیز تشکیل شده است. در اینجا نمیتوان از $\beta_2(L^2)$ در مقابل $\beta_1(L)$ چشم پوشی کرد. در نتیجه ثابت پایداری کمپلکس ۱:۲ را میتوان بسادگی از رابطه ذیل محاسبه کرد.

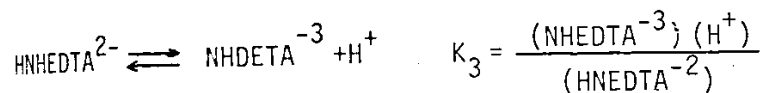
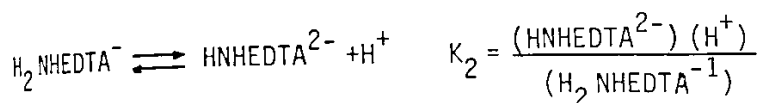
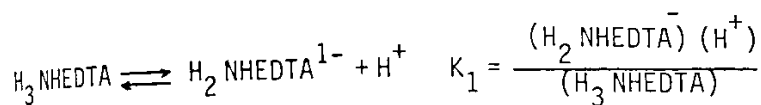
$$(11)$$

$$\text{Log} \frac{1}{D} = \text{Log} \frac{1}{D_0} \{ 1 + \beta_1(L) + \beta_2(L^2) \}$$

تعیین غلظت لیگاند

یکی از مقادیر لازم جهت محاسبه ثابت پایداری غلظت لیگاند میباشد که در اینجا محاسبه غلظت لیگاند در مورد یکی از اسیدها انجام میگردد.

ایرج بیات و ماهرخ سلطانی. تعیین ثابت پایداری سریم و عناصر ترانس اورانیم.



$$H_3\text{NHEDTA} = (H_3\text{NHEDTA}) + (H_2\text{NHEDTA}^{1-}) + (\text{HNHEDTA}^{-2}) + (\text{NHEDTA}^{-3})$$

$$(\text{HNHEDTA}^{2-}) = \frac{(\text{NHEDTA}^{-3})(H^+)}{K_3}$$

$$(H_2\text{NHEDTA}^{-}) = \frac{(\text{NHEDTA}^{-2})(H^+)}{K_2}$$

$$(H_2\text{NHEDTA}^{-}) = \frac{(\text{NHEDTA}^{-3})(H^+)(H^+)}{K_2 \cdot K_1}$$

$$(H_3\text{NHEDTA}) = \frac{(H_2\text{NHEDTA}^{-1}) \cdot (H^+)}{K_1}$$

$$(H_3\text{NHEDTA}) = \frac{(\text{NHEDTA}^{-3})(H^+)^3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

$$(H_3\text{NHEDTA}) = \frac{(\text{NHEDTA}^{-3})(H^+)^3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} + \frac{(\text{NHEDTA}^{-3})(H^+)^2}{K_2 \cdot K_3} + \frac{(\text{NHEDTA}^{-3})(H^+)}{K_3} + (\text{NHEDTA}^{-3})$$

$$\frac{(H_3\text{NHEDTA})}{(\text{NHEDTA}^{-3})} = \frac{(H^+)^3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} + \frac{(H^+)^2}{K_2 \cdot K_3} + \frac{(H^+)}{K_3} + 1$$

در نتیجه غلظت آنیون برابر است با :

$$(\text{NHEDTA}^{-3}) = (H_3\text{NHEDTA}) \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{(H^+)^3 + K_1(H^+)^2 + K_1 \cdot K_2(H^+) + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

تفکیک شده را محاسبه نمود و نمایش تغییرات
Log (L) را نسبت به تغییرات PH برای
کمپلکس‌وندهای $H_5\text{DTPA}$ و $H_3\text{NHEDTA}$

با در دست داشتن ثابتهای تفکیک (9) PH ،
غلظت اسیدهای توزین شده و PH محلول در مراحل
مختلف تیتراسیون ، میتوان غلظت لیگاند اسیدهای

H₆TTHA نشان داد. در این مقاله برای محاسبه ثابت پایداری کی لیتها، تغییرات لیگاند را طبق برنامه کامپیوتری انجام داده‌ایم که از نظر محاسباتی با خطای کمتری همراه میباشد.

روش آزمایش

در سیستم‌های تبادل یونی تشکیل کی لیت‌های مختلف در فاز آبی بر اساس تقسیم کاتیون فلزی مابین فاز مائی و فاز جامد در درجه حرارت و شدت یونی ثابت انجام میشود. ابتدا یونهای کاتیون سه ظرفیتی که بصورت هیدراته در محلول مائی پرکلرات آمونیم با شدت یونی ثابت وجود دارند. پس از تماس با رزینهای تبادل کاتیونی بر حسب نوع لیگاند و توان الکترون گیرندگی اتم مرکزی تبادل یونی به تدریج با رزین انجام میشود، و این تبادل تا آنجا ادامه می‌یابد که سیستم بحالت تعادل برسد. نسبت تقسیم یون فلزی M (بصورت رادیواکتیو) بین فاز جامد و فاز آبی را بر حسب تعریف ضریب تقسیم میگویند.

واضح است که کاتیونهایی که در فاز آبی تشکیل کی لیت‌های پایدار را میدهند، کمتر جذب رزین شده تا کاتیونهایی که تشکیل کمپلکس نمی‌دهند. از این رو تعیین و رسم ضریب تقسیم در تابعیت از PH محلول میتواند معیاری برای انرژی پیوندی مابین لیگاند و اتم مرکزی باشد. برای اندازه‌گیری ضریب تقسیم در غیاب کمپلکسون ۲۵۰ میلی لیتر از محلول یکدهم ملار پرکلرات آمونیاک را که محتوی ۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار پرکلریک اسید میباشد تهیه نموده و پس از افزایش رادیونوکلئیدهای مورد نظر به محلول عمل تیتراسیون را در گستره PH مابین ۲ و ۵ انجام میدهد. و در هر مرحله ۲۰ میلی لیتر از فاز آبی را برداشته و بطرف پلی اتیلن ۵۰ میلی لیتری که قبلاً " ۲۰ میلی گرم رزین در آن توزین شده است وارد میکنیم. همچنین در این

مراحل مقدار معین از محلول را برای اندازه‌گیری اکتیویته آن قبل از تماس با رزین بر میداریم. برای محاسبه ضریب تقسیم در حضور کمپلکسون روند تیتراسیون را با اضافه کردن لیگاند در شدت یونی ثابت بهمان طریق ادامه میدهیم. جهت برقرار شدن تعادل بین لیگاند و رزین تبادل یونی، محلولهای محتوی رزین را در دستگاه بهم‌زن قرار داده و در درجه حرارت ۲۵°C آنرا بهم میزنیم. طبق پژوهشهای انجام شده از نظر سینتیکی زمان لازم برای رسیدن به تعادل برای سریم -۱۴۴، ۱۲ ساعت و برای عناصر ترانس اورانیوم در حدود ۴۸ ساعت میباشد. پس از خاتمه عمل PH محلول را اندازه‌گیری نموده و مقدار معینی از محلول را جهت اندازه‌گیری اکتیویته آن بر میداریم (یکدهم میلی - لیتر برای پرتوهای آلفا ۵ میلی لیتر برای پرتوهای گاما). لذا ضریب تقسیم با داده‌های بدست آمده طبق رابطه ذیل محاسبه میشود:

$$D = \frac{A_V - A_N}{A_N} \cdot \frac{V_{aq}}{mH}$$

در این رابطه A_V و عبارت دیگر A_N : اکتیویته فاز آبی قبل و بعد از تبادل یونی بر حسب شمارش بردقیقه برای حجم معین،

V_{aq} : حجم فاز آبی بر حسب میلی لیتر و

mH : وزن رزین بر حسب میلی گرم

اختلاف ضریب تقسیم در غیاب و حضور کمپلکس دهنده‌ها قدرت میزان تشکیل کی لیتها را در شرایط داده شده نشان میدهد. بر حسب نوع اتم مرکزی و موقعیت فضائی و توان الکترون دهنده‌گی لیگاندها همانطوریکه قبلاً " یادآور شدیم امکان تشکیل کی-لیتهای ۱:۱ (ML) و ۲:۱ (ML₂) و همچنین کی لیت ئیدروژن MHL در PH پائین امکان پذیر میباشد. در مورد لانتانیدها دز گستره PH مابین ۲ و ۵ فقط تشکیل کمپلکس ۱:۱ با لیگاندهای ذکر شده انجام میگردد. در حالیکه در مورد آکتینیدها

ایرج بیات و ماهرخ سلطانی . تعیین ثابت پایداری سربم و عناصر ترانس اورانیم .

شده‌اند و بوسیله عمل کریستالی شدن با آب و سایر حلالهای آلی خالص شده است . و درجه خلوص آن با تعیین وزن اکی‌والانس بروش تیتراسیون و با سود یکصدم نرمال انجام شده است .

برای اندازه‌گیری اکتیویته پرتوهای آلفا قبل وبعد از تبادل یونی یکدهم میلی‌لیتر (100 λ) از محلول واکنش را روی صفحه فولاد زنگ نزن ریخته و آنرا بوسیله لامپ IR تا مرحله خشک شده تخریب میکنیم سپس صفحه را بمدت ۳۰ ثانیه در داخل کوره الکتریکی قرارداده تا مواد آلی تشکیل‌دهنده کمپلکس و برکلرات آمونیم که جاذب پرتوآلفا میباشد کاملاً تخریب شوند . برای اندازه‌گیری سربم که ساطع‌کننده پرتو کاما میباشد از دستگاه شمارنده کاما (Biogamma) که مجهز به دستگاه خودکار برای تعویض نمونه میباشد استفاده شده است . اندازه‌گیری میزان اکتیویته آلفا برای آمرسیم و کوریم با استفاده از دستگاه شمارنده آلفا ساخت کارخانه ارتک (Ortec) انجام شده است .

برای اندازه‌گیری غلظت یون تی‌درورژن از دستگاه PH متر (Knick) با الکتروود مرکب (Combination) ساخت کارخانه (Jena Glaswerk Schott) استفاده شده است . برای تنظیم دستگاه از بافر KCl/HCl و بافر فسفات طبق دستورالعمل اداره ملی استانداردها (NBS) تهیه و بکار برده شده است . PH فازآبی می‌باید قبل وبعد از تبادل یونی با دقت اندازه‌گیری شود . زیرا در نتیجه تبادل یونی غلظت یون تی‌درورژن در روند تیتراسیون پیوسته افزایش می‌یابد .

تابعیت ضریب تقسیم در غیاب

کمپلکسون از شدت یونی

غلظت نمک در فازآبی روی روند جذب درسیستم تبادل کاتیونی تاثیر کلی داشته و با افزایش غلظت محلول ضریب تقسیم تا گستره خاصی بطور پیوسته

که کمپلکس دهنده‌های بهتری میباشد در محدوده $PH=3$ تولید کمپلکس $1:1$ و در PH بالاتر از آن اغلب تشکیل سایر کمپلکسها بخصوص کمپلکس $1:2$ امکان پذیر میباشد . در PH های بالا کاتیون فلزی بعلت عمل تی‌درولیز بصورت رسوب از محیط خارج میگردد . لذا با توجه به غلظت پائین این عناصر از نظر اکتیویته بهتر است که عمل تیتراسیون برای جلوگیری از روند تی‌درولیز در گستره PH مابین $1/5$ و 5 انجام شود .

تهیه محلولهای آمرسیم و کوریم و سربم با اکتیویته‌های در حد $37\text{ kBq}/100\text{ ml}$ برای تهیه این محلولها ابتدا آمرسیم و کوریم را در شیشه‌های کوارتز ذوب کرده تا مواد آلی تشکیل‌دهنده کمپلکس کاملاً تجزیه و تخریب شوند . سپس برای حل کردن این رادیونوکلیدها $2/0$ میلی‌لیتر اسید پرکلریک غلیظ بآن اضافه نموده و با آب دو بار تقطیر غلظت آنرا به $1/000$ مولار میرسانیم . برای سربم ابتدا سربم غیراکتیو $CeCl_3$ (تقریباً 0.001m) و تی‌دروکسیل آمین تی‌دروکلرید 0.005m بآن اضافه نموده تا سربم بصورت $Ce(III)$ در محلول باقی بماند و به $Ce(IV)$ ظرفیتی تبدیل نشود . سپس سربم را با آمونیاک غلیظ بصورت $Ce(OH)_3$ رسوب داده و آنرا با دستگاه سانتزنی‌فوژ از فاز مایع کاملاً جدا سازی نموده و این عمل را یکی دوبار انجام میدهیم . سپس رسوب باقیمانده را در محلول یکدهم مولار پرکلریک اسید حل نموده و بعنوان محلول ذخیره پس از تعیین درجه خلوص آن بوسیله دستگاه کاما اسپکترومتری در زمینه شیمی کمپلکس از آن استفاده میشود . کلیه این رادیونوکلیدها از مرکز تهیه و تولید رادیو-ایزوتوپها کارخانه آمرشام (Amersham) خریداری شده است .

اسیدهایی که بعنوان تشکیل‌دهنده کمپلکس از آنها استفاده شده از خارج از کشور خریداری

نقصان می‌یابد. از این رو بایستی دقت شود که شدت یونی در زمینه تشکیل کمپلکس که با کاهش ضریب تقسیم در تابعیت از PH همراه می‌باشد ثابت نگه‌داشته شود. برای محاسبه تغییرات شدت یونی محلول در رابطه با ضریب تقسیم، همانطوریکه در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: تابعیت ضریب تقسیم از شدت یونی μ در سیستم رزین تعادل کاتیونی توسط Ce-144 در درجه حرارت 25°C ، PH ثابت در فاز آبی.

$\text{NH}_4 \text{ClO}_4$ گرم/25ml	$\text{Log} D_0$	μ
0.1733	6.567	5.900×10^{-2}
0.2320	6.315	8.899×10^{-2}
0.2008	6.051	10.920×10^{-2}
0.3495	6.004	12.500×10^{-2}
0.4377	5.650	15.903×10^{-2}
0.5845	5.184	20.901×10^{-2}
0.7314	4.865	25.903×10^{-2}
0.8783	4.644	30.905×10^{-2}
1.4660	4.026	50.905×10^{-2}
2.5030	3.667	69.908×10^{-2}
2.9430	2.227	100.897×10^{-2}

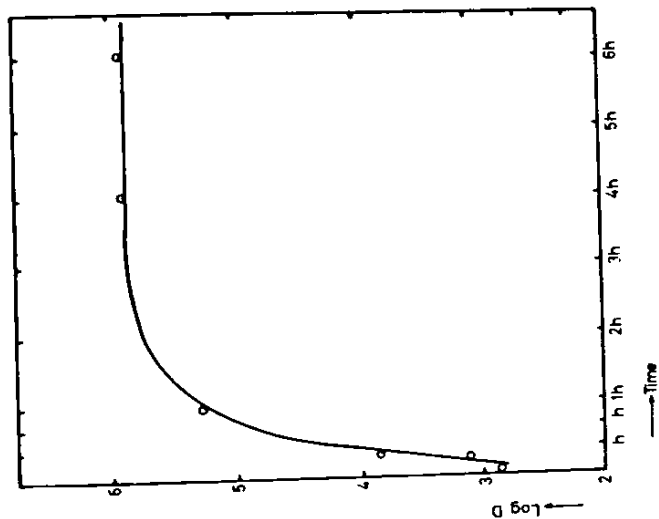
تغییرات ضریب تقسیم نسبت به غلظت نمک در نظر گرفت:

$$\text{Log } D_0 = C - \text{Log } \mu$$

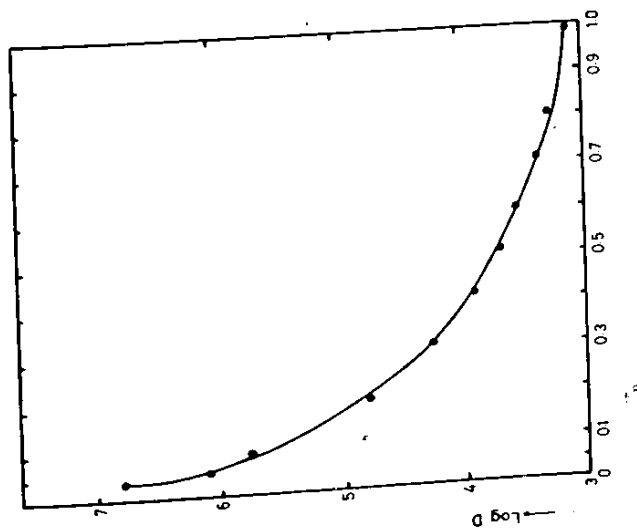
زمان لازم برای رسیدن سیستم بحالت تعادل در فاز آبی و جامد از نقطه نظر سینتیکی فقط توسط سریم سه ظرفیتی انجام شده است و برای سایر کاتیونهای بکار برده شده مانند Am^{3+} ، Cm^{3+} نیز میتوان رفتار مشابهی را انتظار داشت. در غیاب کمپلکس دهنده‌ها، پس از ۴ ساعت تعادل کامل از نظر تقسیم اکتینویته مابین رزین تبادل کاتیونی و فاز آبی انجام میشود. (شکل ۳). برای دقت عمل در زمینه شیمی کمپلکس برای رسیدن سیستم بحالت تعادل بهتر

محلولهائی با شدت یونی مختلف در بالنهای ۲۵ میلی لیتری تهیه نموده و پس از افزودن ^{144}Ce بآن، قبل از تماس با رزین برای محاسبه ضریب تقسیم نیم میلی لیتر از محلول را برای شمارش برداشته و ۲۰ میلی لیتر آنرا به ظروف پلی اتیلن که قبلاً " ۲۰ میلی گرم رزین در آن توزین شده است می‌ریزیم. برای رسیدن سیستم بحالت تعادل ۲۴ ساعت نمونه‌ها را در هم‌زن قرار داده‌ایم. برای اندازه‌گیری اکتینویته بعد از تبادل یونی ۵ میلی - لیتر از محلول را برداشته و ضریب تقسیم را پس از محاسبه بر حسب شدت یونی ترسیم میکنیم (شکل ۲). رابطه زیر را میتوان در حد امکان برای

ایرج بیات و ماهرخ سلطانی . تعیین ثابت پایداری سریم و عناصر ترانس اورانیم .

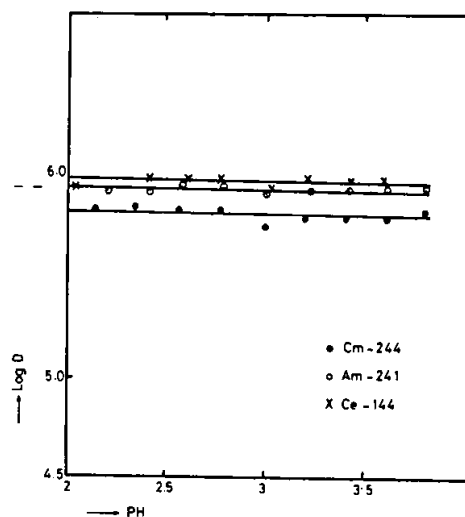


شکل ۳- بررسی سینتیکی تبادل یونی در غیاب کمپلکس بسا
Dowex 50-X₁₂ در 3 درجه PH و شدت یونی 0.1 مولر زین :
بصورت + NH₄ فرم بقطر Mesh 50-100



شکل ۴ - تابعیت ضریب تقسیم از شدت یونی در فاز آبی
Dowex 50-X₁₂ بصورت + NH₄ فرم بقطر Mesh 50-100
زین :

است که زمان تماس را برای اکتینیدها بمدت ۴۸ ساعت و برای لانتانیدها بمدت ۲۴ ساعت انتخاب کرد. ضریب تقسیم در تابعیت از زمان تماس برای Ce^{3+} و رزین تبادل کاتیونی درجدول ۲ محاسبه شده است.



شکل ۴- تغییرات ضریب تقسیم در غیاب کمپلکس نسبت به تغییرات PH فازمائی: پرکلریک اسید و آمونیم پرکلرات $T=25^{\circ}C$ $\mu=0.1$ فازجامد: رزین تبادل کاتیونی Dowex 50-x₁₂ بصورت NH_4^+ فرم بقطر 50-100 Mesh

بحث و نتیجه‌گیری

همانطوریکه در شکل ۴ نشان داده شده است، ضریب تقسیم در غیاب کمپلکس دهنده‌ها در گستره PH مابین ۲-۵ در درجه حرارت و شدت یونی ثابت در سیستم تبادل کاتیونی برای عناصر آمرسیم (Americium) کوریوم (Curium) و سریوم (Cerium) پس از رسیدن به تعادل مقدار ثابتی می‌باشد. با افزایش PH خارج از گستره فوق ضریب تقسیم بطور متناوب در نتیجه عمل تیدرولیز نقصان می‌یابد. لذا روش تبادل یونی برای تعیین ثابت پایداری عناصر ترانس اورانیوم در محدوده خاصی از تغییرات PH قابل اجرا میناشد. محاسبات ضریب تقسیم در شدت یونی ثابت برای عناصر فوق

جدول ۲: تعیین زمان لازم برای رسیدن سیستم $Ce(III)$ و رزین تبادل کاتیونی بحالت تعادل در فاز آبی از نقطه نظر سینتیکی در درجه حرارت $25^{\circ}C$ ، PH ثابت.

زمان تماس	Log D ₀
5	2.838
10	3.119
20	3.848
60	5.239
120	5.773
240	5.863
360	5.888
1440	5.88

درغیاب کمپلکس دهنده بشرح زیر است :

$$Am(III) : \text{Log } D_0 = 5.890$$

$$Cm(III) : \text{Log } D_0 = 5.940$$

$$Ce(III) : \text{Log } D_0 = 5.970$$

سیستم کی لیت میباشد . این قانون مندی در مورد ثابت پایداری عناصر ترانس کوریم با $H_5 DTPA$ بندرت مشاهده میشود . از این رو جداسازی اکتینیدها از لانتانیدها بصورت گروهی با این اسید بخوبی امکان پذیر میباشد (۱۳) .

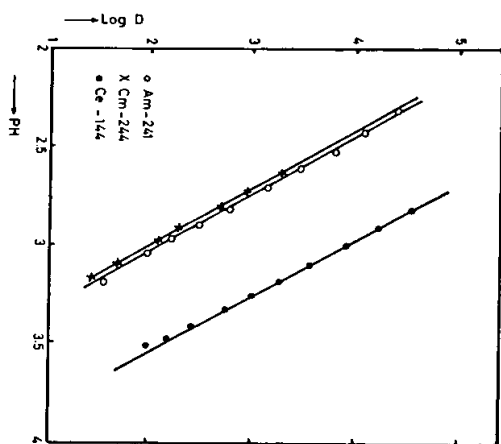
برطبق محاسبات انجام شده ثابت پایداری سربیم $Ce(III)$ با کمپلکسون $H_3 NHEDTA$ بصورت کی - لیت $CeNHEDTA$ بصورت لگاریتمی برابر $\text{Log } \beta = 14.15$ بوده و محاسبه ثابت پایداری همین کی لیت که توسط مولر و همکاران (۱۴) ، با سربیم انجام گرفته برابر $\text{Log } \beta = 14.11$ میباشد . این تطابق بطور اصولی کاربرد روش تبادل یونی رادر روند تحقیق بخوبی ثابت میکند . کمپلکسونهای $H_5 DTPA$ و $H_6 TTHA$ با اکتینیدها و لانتانیدها طبق محاسبات انجام شده فقط تشکیل کی لیت ۱:۱ را داده و در PH پائین تشکیل کی لیت های تیدروژن نیز امکان پذیر میباشد . رسم منحنی ضریب تقسیم بر حسب PH برای این عناصر در شکل های ۶، ۷ و ۸ نشان داده شده و مقدار ثابت پایداری کی لیت های تشکیل شده در جداول ۳، ۴ و ۵ درج شده است . برای تشخیص نوع ترکیبات پیوندی مابین لیگاند و اتم مرکزی تغییرات $\text{Log}(\frac{D_0}{D} - 1)$ را برحسب تغییرات غلظت لیگاند ترسیم گردید . در مورد $H_5 DTPA$ ضریب زاویه یک بوده و این نشانگر آنست که فقط تشکیل کی لیت ۱:۱ یا PH پائین احتمالاً تشکیل کی لیت تیدروژن امکان پذیر میباشد . شکل ۸ در مورد کمپلکسون $H_3 NHEDTA$ که در شکل ۹ تغییرات ضریب تقسیم $\text{Log}(\frac{D_0}{D} - 1)$ برحسب غلظت آنیون $(NHEDTA)^{-3}$ رسم شده بخوبی نشان میدهد که برای عناصر ترانس اورانیم در غلظت پائین لیگاندی ضریب زاویه برابر با یک بوده یعنی در غلظت پائین لیگاندی فقط امکان تشکیل کی لیت ۱:۱ وجود دارد . در غلظت آنیونی $\text{Log } NHEDTA^{-3} = -13$ تغییرات منحنی بطرف بالا

در گزارشها معمولاً " با تغییر PH افزایش D_0 رادر نظر میگیرند (۹، ۱۰) . یک چنین افزایشی در سیستم تبادل کاتیونی در زمان کوتاهی در نتیجه تاثیر لیگاند با رزین باردار شده بوسیله عناصر فوق صورت میگیرد . این افزایش PH ناچیز بوده ، در مقابل رسیدن سیستم بحالت تعادل میتوان از آن صرف نظر کرد .

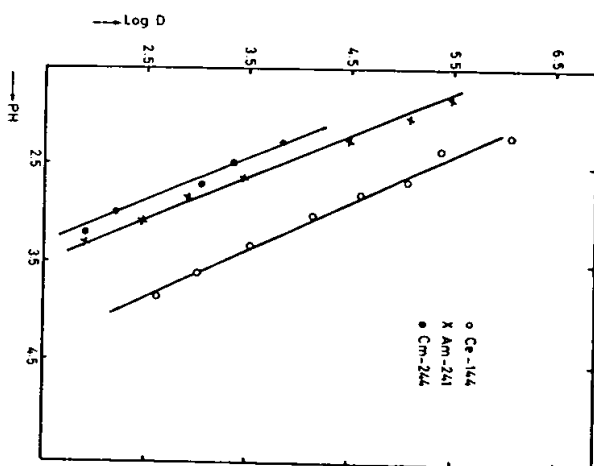
در سیستم تبادل یونی باید از نظر تهیه محلولها کاملاً دقت شود که شدت یونی در کلیه مراحل آزمایش ثابت نگهداشته شود (۱۱) . زیرا غلظت نمک در فاز آبی روی روند جذب تاثیر کلی داشته و با تغییرات شدت یونی ضریب تقسیم با سرعت خاصی نقصان می یابد ، چه با تغییرات شدت یونی بمقدار یک درصد ضریب تقسیم باندازه ۶ درصد تغییر میکند (۱۲) .

اسیدهای آمینوپولی کربوکسیلیک با عناصر ترانس اورانیم بصورت کاتیون سه ظرفیتی درست در شباهت با عناصر نادر خاکی تشکیل ترکیب کی - لیت های پایدار را میدهند که از نظر تکنیکی رل بسیار مهمی را برای جداسازی عناصر ترانس اورانیم بازی میکند .

هیدروکسی اتیل اتیلن دی آمین تری استیک اسید با یون کاتیونهای سه ظرفیتی عناصر ترانس اورانیم تشکیل کی لیت های ۱:۱ و ۱:۲ را داده و با یون کاتیون سه ظرفیتی سربیم فقط تشکیل پیوند ۱:۱ را میدهد . در اغلب حالات ثابت پایداری کی لیتها با افزایش عدد اتمی افزایش می یابد ، که این مربوط به منفی تر شدن ΔG و افزایش آنتروپی در



شکل ۵- تغییرات ضریب تقسیم نسبت به تغییرات PH در جفوسور
 کپلکین H_6 TTHA فاز مای: برکلریک اسید و آمونیم پرکلرات
 $T = 25^\circ C$ $\mu = 0.1$ رزین تبادل یونی Dowex 50-X12
 بصورت NH_4^+ فرم بقطر 50-100 Mesh غلظت کپلکسون :
 $4.0 \times 10^{-4} M$



شکل ۶- تغییرات ضریب تقسیم نسبت به تغییرات PH در جفوسور
 کپلکسون H_3 NHEDTA فاز مای: برکلریک اسید و آمونیم پرکلرات
 $T = 25^\circ C$ $\mu = 0.1$ رزین تبادل یونی Dowex 50-X12
 بصورت NH_4^+ فرم بقطر 50-100 Mesh غلظت کپلکسون :
 $7.8 \times 10^{-4} M$

جدول ۳ : محاسبه ثابت پایداری ترکیب کی لیت H_3 NHEDTA با ^{238}U کوریم و سربیم در شدت یونی و درجه حرارت ثابت
 ($T = 25 \pm 0.2 \text{ } ^\circ C$ $\mu = 0.1$)

Am (III)				Cm (III)				Ge (III)		
H_3 NHEDTA = 7.8×10^{-4} $\text{LogD}_0 = 5.890$				H_3 NHEDTA = 7.8×10^{-3} $\text{LogD}_0 = 5.942$				H_3 NHEDTA = 2×10^{-3} $\text{LogD}_0 = 5.973$		
PH	LogD	Log β_1	Log β_2	PH	LogD	Log β_1	Log β_2	PH	LogD	Log β_1
2.151	4.742	15.66		2.101	4.688	15.91		2.422	5.379	14.08
2.302	4.346	15.78		2.233	4.331	15.93		2.581	5.029	14.13
2.463	3.909	15.71		2.382	3.986	15.90		2.790	4.591	14.11
2.631	3.476	15.74		2.510	3.643	15.92		3.001	4.091	14.15
2.882	2.855	15.77		2.674	3.249	15.93		3.131	3.789	14.14
3.054	2.433	15.78	27.65	2.860	2.775	15.96		3.271	3.466	14.17
3.172	2.168	15.74	27.42	3.020	2.436	15.93	27.30	3.501	3.004	14.17
3.566	1.625	15.66	27.30	3.321	1.669	15.92	27.20	3.876	2.305	14.13
میانگین : 15.72±%2			27.45	میانگین : 15.93±%1			27.25	میانگین : 14±%1		

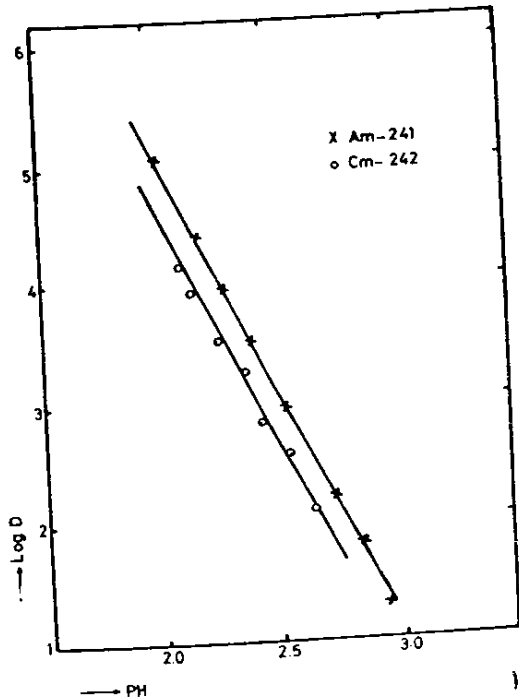
جدول ۴: محاسبه ثابت پایداری ترکیب کی لیت H_6 TTHA با آبرسیم، کوریم و سربیم در شدت یونی در درجه حرارت ثابت
($T = 25 \pm 0.2 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\mu = 0.1$)

Am (III)				Cm (III)				Ge (III)			
H_6 TTHA= 4×10^{-4} $\text{LogD}_0 = 5.980$				H_6 TTHA= 4×10^{-4} $\text{LogD}_0 = 5.942$				H_6 TTHA= 4×10^{-4} $\text{LogD}_0 = 5.973$			
PH	LogD	LogB_1		PH	LogD	LogB_1		PH	LogD	LogB_1	
2.180	4.552	27.069		2.300	4.344	27.984		2.750	4.583	24.298	
2.301	4.077	27.836		2.431	3.684	27.577		2.860	4.250	24.204	
2.410	3.789	27.647		2.560	3.259	27.385		2.981	3.904	24.127	
2.510	3.447	27.517		2.762	2.916	27.161		3.070	3.589	23.935	
2.612	3.127	27.324		3.769	2.655	27.123		3.201	3.274	23.844	
2.710	2.778	27.238		2.872	2.285	26.959		3.310	3.027	23.782	
2.811	2.469	27.089		2.940	2.083	26.876		3.400	2.770	23.778	
2.901	2.230	26.897		3.011	1.948	26.731		3.570	2.457	23.664	
3.02	1.947	26.897		3.121	1.714	26.642		3.671	2.243	23.627	
3.190	1.546	26.480		3.20	1.434	26.561		3.750	2.022	23.725	
میانگین : $27.20 \pm 5\%$				میانگین : $27.099 \pm 4\%$				میانگین : $23.959 \pm 2\%$			

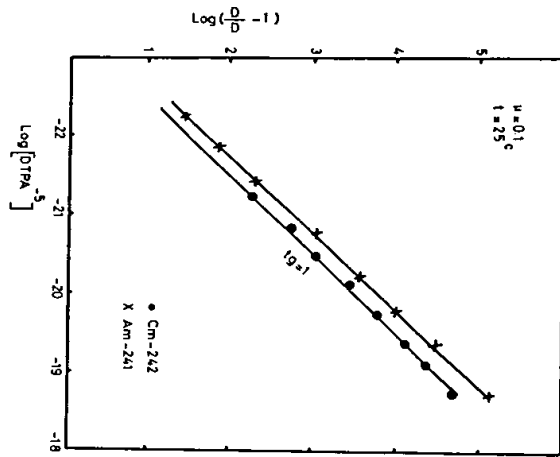
ایرج بیات و ماہرخ سلطانی . تعیین ثابت پایداری سریم و عناصر ترانس اورانیم .

جدول ۵: محاسبه ثابت پایداری ترکیب کی لیت $H_5 DTPA$ با T مرسیم و کوریم در شدت یونی و درجه حرارت ثابت ($T = 26 \pm 0.2^\circ C$ $\mu = 0.1$)

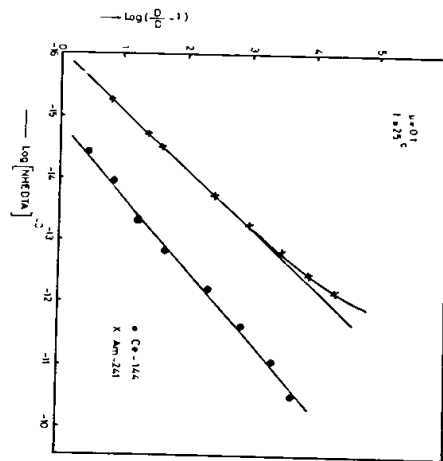
Am (III) $H_5 DTPA = 5 \times 10^{-5}$ $Log D_0 = 5.980$			Cm (III) $H_5 DTPA$ $Log D_0 = 5.942$		
PH	LogD	Log β_1	PH	LogD	Log β_1
1.550	5.353	24.356	1.600	4.701	25.079
1.730	5.449	23.365	1.871	4.569	24.012
1.890	5.012	23.143	1.970	4.412	23.705
2.06	4.417	23.158	2.060	4.193	23.510
2.170	3.948	23.193	2.140	3.939	23.481
2.290	3.523	23.190	2.240	3.564	23.457
2.440	2.953	23.195	2.320	3.256	23.413
2.640	2.213	23.285	2.410	2.868	23.459
2.770	1.801	23.283	2.500	2.572	23.465
2.900	1.284	23.426	2.601	2.127	23.440
میانگین : $23.35 \pm 2\%$			میانگین : $23.7 \pm 2\%$		



شکل ۷- تغییرات ضریب تقسیم نسبت به تغییرات PH در حضور کمپلکس $H_5 DTPA$ فاز مائی : پرکلریک اسید و آمونیم پرکلرات $T = 25^\circ C$ $\mu = 0.1$ فاز جامد : رزین تبادل کاتیونی Dowex 50-x₁₂ بصورت NH_4^+ فرم بقطر 50-100 Mesh غلظت کمپلکسون : $5.10^{-5} M$



شکل ۸- نمایش تغییرات فریب تقسیم نسبت به تغییرات غلظت لیگاند {L} برای کمپلکس HSDTPA در شدت بونی ثابت .



شکل ۹- نمایش تغییرات فریب تقسیم نسبت به تغییرات غلظت لیگاند {L} برای کمپلکس NHEDTA در شدت بونی ثابت .

اسراج بهات و ماہرخ سلطانی . تعیین ثابت پایداری سریم و عناصر ترانس اورانیم .

خیلی پائین میباشد . محاسبه ثابت پایداری کی لیتهای پیچیده تری را از قبیل ML_2 و غیره را نشان میدهد . طبق گزارش مور (۱۵) ، عناصر ترانس اورانیوم بصورت کاتیونهای سه ظرفیتی به نمکهای آمین نوع چهارم 336-Aliquate از مخلول

از روی منحنی های ضریب تقسیم بر حسب PH فاکتور جداسازی عناصر مورد نظر محاسبه شده در اغلب حالات $\alpha = Q_{Am}/Q_{Cm}$ در گستره PH مابین ۲/۵ و ۳/۵ تقریباً ثابت بوده و فاکتور جداسازی برای H_3 NHEDTA ، H_5 DTPA ، و H_6 TTHA برای $\log Am/Cm$ بترتیب ۰.۰۹ ، ۰.۱ و ۰.۱۸۶ میباشد . فاکتور جداسازی نشان میدهد که جداسازی آرسیم از کوریم بسختی و جداسازی کوریم از سریم به آسانی انجام میگردد . با محاسبه این فاکتور برای نوکلیدهای مختلف میتوان بطور دقیق در زمینه جداسازی آنها از یکدیگر اظهار نظر و پیش بینی نمود که تعیین آن در روند جداسازی نقش بسیار مهمی را بازی میکند .

از خطر است منحرف شده و این خود امکان تشکیل کی لیتهای پیچیده تری را از قبیل ML_2 و غیره را نشان میدهد . طبق گزارش مور (۱۵) ، عناصر ترانس اورانیوم بصورت کاتیونهای سه ظرفیتی به نمکهای آمین نوع چهارم 336-Aliquate از مخلول H_3 NHEDTA قابل استخراج میباشد . لازم بتذکر است که کمپلکس ۱:۱ این ترکیب چون تشکیل کی لیت خنثی را میدهد استخراج نشده و فقط کی لیت آنیونی آن بصورت ترکیب $Am(NHEDTA)_2^{-3}$ با نمکهای فوق استخراج میشود (۱۶) . لیگاند هائی که بیش از ۵ دندانه دارند طبق بررسیهای انجام شده با رزینهای تبادل یونی تشکیل کی لیتهای ML و MHL را میدهند . ترکیبات کی لیتهای پیچیده را نمیتوان با این روش بخوبی ثابت و شناسائی کرده ولی با روش پتانسیومتری و اسپکتروسکوپی تعیین ثابت پایداری کلیه کی لیتهای تشکیل شده امکان پذیر میباشد (۱۷ ، ۱۸) . یکی از برتریهای روش تبادل یونی نسبت به سایر روشهای دستگاهی امکان تعیین ثابت پایداری عناصر رادیواکتیو با اکتیویته

References

1. M. Calvin and A.E. Martell, Die Chemie der Metallchelateverbindungen Weinheim (1958).
2. H. Remy, Lehrbuch der Anorganischen Chemie Band I, II, 10, Auflage Leipzig Akademische Verlags Gesellschaft, (1960).
3. F.A. Cotton and G. Wilkinson, Anorganische Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, (1970).
4. S.H. Eberle Komplexverbindungen der Actiniden mit organischen Liganden KFK 1136 Oktober (1970).
5. G.T. Morgan, H.D.K Drew J. Chem. Soc. 117, 1456 (1920).
6. T. Moeller and R. Ferrus, J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 20, 261-273 (1961).

7. M. Seivastava, J. Radiochem. Vol 43, pp-35 (1978).
8. V.I. Spitsyn, J. Inorg. Nucle. Chem, Supplement, 85-94 (1970).
9. R.D. Baybarz, J. Inorg. Nuclear Chem 27, 1831 (1965).
10. J. Fuger, J. Inorg Nuclear Chem. 5,332 (1958).
11. S.H. Eberle, I. Bayat, Radiochimica Acta, Frankfurt/M, 7,214 (1967).
12. I. Bayat, Über Komplex Dreiwertige Transurane mit Aminopolykarbonsaure, KFK 1291 September (1971).
13. B. Weaver. R.D. Baybarz und F.A. Kappelmann, ORNL-3558 (1963).
14. T. Moller and R. Ferrus, J. Inorg-Nucl-Chem. 20, 281 (1961).
15. F.L. Moore, Anal Chem. Lett., 38, 905 (1966).
16. S.H. Eberle, I. Bayat, Inorg-Nucl. Chem. Lett., 5,299 (1969).
17. I. Bayat, F. Moattar, Radiochem Radioanal Letters S1/30. 171-179 (1982).
18. M. Nurmand, I. Bayat and S. Yusefi, Polyhedron Vol. 1, No.11-12, 827-830 (1982).
19. S.H. Eberle und S.A. Ali, Chelatbildung Dreiwertige Transplutonium-Element, Zeitschrift fur Anorganische and Allgemeine Chemie Band 361-Heft 1-2 (1968).

DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF CERIUUM AND
TRANSURANIUM ELEMENTS WITH AMINOPOLYCARBOXYLIC ACIDS

Iraj Bayat and Mahrokh Soltani
Nuclear Waste Department
Atomic Energy Organization of Iran

ABSTRACT

From the beginning of transuranium elements production, various methods such as electrolysis, electrophoresis, precipitation, paper-chromatography, solvent extraction and ion exchange have been developed for separation of these elements. The purpose of this research work is formation of stable chelate with trivalent cations Ce-144, Am-241, Cm-244 and H_3 NHEDTA, H_5 DTPA, H_6 TTHA complexes using ion exchange method. In addition, some experimental work for determination of stability constants, contact time, and distribution coefficient in the presence and absence of complex, effect of ionic strength at various concentration, calculation of ligand concentration and separation factor have been achieved. A brief discussion about separation of actinide from lanthanide have also presented.