



پیش تغلیظ و اندازه‌گیری اورانیم در نمونه‌های آبی با استفاده از استخراج نقطه‌ای ابری جفت شده با طیف‌سنجی آلفا بر پایه‌ی سوسوزنی مایع

سعید علمدار میلانی^{۱*}، محمدعلی صالحی^۲، نوشین رهگذر^۲

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۸۹۳، تهران - ایران

۲. دانشکده فنی مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، صندوق پستی: ۳۷۵۶، رشت - ایران

چکیده: پیش تغلیظ و اندازه‌گیری اورانیم در نمونه‌های آبی با استفاده از استخراج نقطه‌ای ابری جفت شده با طیف‌سنجی آلفا بر پایه‌ی سوسوزنی مایع مورد بررسی قرار گرفته است. یون‌های فلزی با معرف کی‌لیت‌ساز چربی دوست ۸-هیدروکسی کینولین (۸-HQ) کمپلکس تشکیل داده و در دمای بالای دمای نقطه‌ای ابری سورفکتانت تریتون X-114 به درون فاز غنی از آن استخراج گردید. تفکیک کامل فازها با استفاده از سانتریفوژ به انجام رسید. هم‌چنین عوامل مؤثر بر فرایند استخراج نقطه‌ای ابری اورانیم شناسایی و سپس میزان تأثیر این عوامل (pH محیط، غلظت لیگاند، غلظت سورفکتانت، دما و زمان تعادل، زمان ماند در سانتریفوژ، یون‌های مزاحم موجود در محیط) مورد ارزیابی قرار گرفته، شرایط بهینه برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری اورانیم در محلول‌های آبی با استفاده از استخراج نقطه‌ای ابری تعیین گردید. در شرایط بررسی شده، بازده استخراج بالا (۹۹٪) و منحنی کالیبراسیون در گستره‌ی 6.25×10^{-4} تا $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ خطی بود. ضریب پیش تغلیظ، ۴۸.۵ به دست آمد. این روش، تعیین مقدار اورانیم در نمونه‌های آبی را با حد تشخیص $0.015 \mu\text{g L}^{-1}$ امکان‌پذیر ساخت.

کلید واژه‌ها: پیش تغلیظ اورانیم، استخراج نقطه‌ای ابری، اندازه‌گیری اورانیم، عامل کی‌لیت‌ساز ۸-HQ، سورفکتانت تریتون X-114

Preconcentration and Determination of Uranium in Water Samples by Cloud Point Extraction Coupled with Alpha Liquid Scintillation Spectrometry

S.A. Milani^{1*}, M.A. Salehi², N. Rahgozar²

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14893-836, Tehran – Iran

2. Engineering Faculty, Gilan University, P.O.Box: 3756, Tehran – Iran

Abstract: Cloud-point extraction (CPE) was used with lipophilic chelating agent to extract uranium(VI) from aqueous solutions. The applied methodology was based on formation of metal complexes soluble in a micellar phase of a non-ionic surfactant, Triton X-114. The metal ions complexes, then, were extracted into a surfactant-rich phase at a temperature above the cloud-point temperature. The influence of different parameters including the pH of the solution, surfactant concentration, concentration of the chelating agent, incubation time, equilibrium temperature, centrifugation time, initial concentration of U(VI) and interfering ions on the extraction efficiency was studied. A high extraction efficiency was observed and the calibration graphs were found to be linear in the range of 6.25×10^{-4} to $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ of uranium(VI) ion. The detection limit (DL) of the applied method was $0.015 \mu\text{g L}^{-1}$. The pre-concentration factor was obtained to be 48.5. The interference of the some cations was also tested and in this respect no significant influence was obtained.

Keywords: Uranium Preconcentration, Cloud-Point Extraction, Uranium Determination, 8-Hydroxyquinoline, Triton X-114

*email: salamdar@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۳/۲۳ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۱۱/۱۴



۱. مقدمه

با توجه به اهداف بلندمدت در بخش نیروگاه‌های هسته‌ای و تولید برق از سوخت هسته‌ای و هم‌چنین محدودیت منابع اصلی تولید اورانیم، بازیابی آن از منابع ثانویه مانند فسفریک اسید، آب دریا و منابع خاکی‌های نادر اجتناب‌ناپذیر می‌نماید. اورانیم در بسیاری از سنگ‌های معدنی از جمله قلع، تنگستن و مولیبدن یافت می‌شود. اورانیم در پساب‌های تعداد زیادی از مراکز اتمی نیز یافت می‌شود. اورانیم هم‌چنین از آب دریاها و به خصوص اقیانوس‌ها قابل استخراج است. اورانیم موجود در آب دریا عمدتاً ریشه‌ی خاکی دارد و از طریق پساب‌های صنایع، فرسایش صخره‌های اورانیم‌دار و یا در اثر مجاورت با مراکز اتمی و نیروگاه‌های اتمی وارد دریا می‌شود.

اورانیم از خطرناک‌ترین فلزات آلاینده است که علاوه بر پرتوزایی، که تهدیدی برای محیط زیست می‌باشد، مسمومیت‌زایی بسیار بالایی نیز دارد. مواد پرتوزای طبیعی و مصنوعی از گروه آلاینده‌هایی هستند که در اکوسیستم‌های طبیعی از جمله منابع آبی یافت می‌شوند و تعیین مقدار این مواد در آب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بررسی میزان اورانیم از جمله سنجش‌های مطرح در نمونه‌های آب دریا است [۱، ۲ و ۳].

تلاش‌های بسیاری برای گسترش روش‌های تجزیه‌ای حساس برای بازیابی و اندازه‌گیری مقادیر اندک اورانیم صورت گرفته است. روش‌های به کار رفته برای استخراج و تغلیظ یون‌ها در نمونه‌های آبی، اغلب استخراج مایع-مایع (LLE)، استخراج فاز جامد (SPE) و میکرو استخراج با فاز جامد (SPME) می‌باشند [۴ تا ۱۰]. روش‌های استخراج حلالی بازیافت کمی دارند و از مقدار زیادی حلال استفاده می‌کنند. بنابراین تمایل زیادی به جای‌گزین کردن روش‌های استخراج حلالی، به منظور کم کردن دست‌کاری نمونه و اتلاف آنالیت و جلوگیری از استفاده از حلال‌های سمی وجود دارد [۱۱]. استخراج و تغلیظ براساس استفاده از استخراج نقطه‌ی ابری، روشی مناسب برای بیش‌تر استخراج‌ها می‌باشد.

استخراج نقطه‌ی ابری با استفاده از سورفکتانت‌های غیر یونی پلی‌اکسی اتیلن-۷/۵-نونیل فیل اتر (PONPE 7.5) به عنوان استخراج‌کننده، و لیگاند پیریدیل آزو-۲-فتول (PAN)، برای نخستین بار توسط واتانابه و همکارانش برای ترکیبات آلی و

معدنی مورد تحقیق قرار گرفت [۱۲]. در ادامه تحقیقات گسترده‌ای برای جداسازی و پیش‌تغلیظ از طریق فرایند استخراج نقطه‌ی ابری به منظور اندازه‌گیری فلزات به انجام رسید [۱۳]. بررسی‌های وسیعی برای جفت کردن استخراج نقطه‌ی ابری با تکنیک‌های تجزیه‌ای طیف نورسنجی مانند طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)، طیف‌سنجی جذب اتمی با کوره‌ی گرافیتی (GFAAS)، طیف نورسنجی جذب اتمی (AAS)، طیف نورسنجی فرابنفش (UV Spectrometry)، طیف‌سنجی نشری اتمی پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی (ICP-AES)، طیف‌سنجی نشر نوری پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی (ICP-OES)، طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی (ICP-MS)، طیف‌سنجی برپایه‌ی سوسوزنی مایع (LSS) صورت گرفته است [۱۴ تا ۱۸] که باعث تحولی گسترده در به کارگیری روش استخراج نقطه‌ی ابری در سال‌های اخیر گردیده و آن را به عنوان جای‌گزین مناسبی برای سیستم‌های استخراج پیشین مطرح ساخته است.

مطالعات اخیر نشان داده است که سامانه‌ی میسلی، جای‌گزین مناسبی برای حلال‌های آلی در استخراج آلاینده‌های آلی و یون‌های فلزی از نمونه‌های جامد و مایع محیطی است. در این روش محلول آبی بعضی از سورفکتانت‌ها (مواد فعال سطحی) مورد استفاده قرار گرفته است [۱۹، ۲۰، ۲۱ و ۲۲]. حجم کم سورفکتانت به کار رفته در این نوع استخراج، امکان طراحی سیستم‌های استخراجی کم‌هزینه، ایمن و کارآ با بازده استخراج بالا برای تغلیظ انواع گوناگونی از آنالیت‌ها با ماهیت‌های مختلف (آلی یا معدنی) را فراهم می‌آورد. کاربرد این تکنیک در مورد کاتیون‌های فلزی شامل ایجاد کی‌لیت‌های نامحلول یا کم‌محلول در آب است که در حجم کم فاز غنی از سورفکتانت استخراج شده و به این ترتیب تغلیظ می‌گردد [۲۳ و ۲۴].

محلول‌های آبی غلیظ برخی از سورفکتانت‌های غیر یونی با تغییر شرایط (عمدتاً شامل افزایش دما) به دلیل کاهش انحلال سورفکتانت در آب کدر می‌شوند. این پدیده به ابری شدن موسوم است. در دماهای بالاتر از نقطه‌ی ابری محلول، محلول به دو فاز تفکیک می‌شود، که یکی از آن‌ها حاوی غلظت بالایی از سورفکتانت بوده و حجم کمی دارد (فاز غنی از سورفکتانت)، در حالی که دیگری با حجم زیاد حاوی مقادیر اندکی از مونومرهای سورفکتانت می‌باشد و از آن به عنوان فاز آبی رقیق



۲.۲ دستگاه‌ها

اندازه‌گیری اورانیم با استفاده از طیف‌سنجی آلفا برپایه‌ی سوسوزنی مایع و با بهره‌گیری از آشکارساز سوسوزن مایع مدل Quantulus ۱۲۲۰ (با $LOD=2\mu g L^{-1}$) به انجام رسید. از حمام آبی مدل D۳۰۰۶، مجهز به ترموستات، برای انجام استخراج در دمای ثابت استفاده شد. سانتریفوژ مدل sigma-۲-k-۱۵-c برای تسریع در جداسازی فازها به کار گرفته شد. از pH متر مدل metrohm ۷۴۴ برای اندازه‌گیری pH محیط واکنش استخراج بهره گرفته شد.

۳.۲ روش کار

۱.۳.۲ بررسی فرایند استخراج نقطه‌ی ابری

برای بررسی فرایند استخراج نقطه‌ی ابری، یون‌های فلزی اورانیم در محلول آبی اولیه و در حضور استات سدیم ۰/۱ مول بر لیتر (به عنوان بافر)، با معرف‌های کی‌لیت‌ساز ۸-HQ کمپلکس تشکیل داده و با سورفکتانت تریتون X-۱۱۴ و از طریق افزایش دمای محیط به یک دمای معین بالاتر از دمای نقطه‌ی ابری سورفکتانت، به درون فاز غنی از سورفکتانت استخراج گردید. برای انجام آزمایش‌ها، محلولی از اورانیم به غلظت $20 mg L^{-1}$ تهیه گردید. در تمام آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش، جداسازی فاز آبی از فاز غنی از سورفکتانت، با استفاده از سانتریفوژ با دور معین و در مدت زمان مشخص به انجام رسید، و غلظت اورانیم محلول در آب با استفاده از ۱ میلی‌لیتر از آن و به روش طیف‌سنجی آلفا برپایه‌ی سوسوزنی مایع اندازه‌گیری شد.

استخراج نقطه‌ی ابری اورانیم از محلول‌های میسلی برحسب بازده استخراج E، و ضریب تغلیظ CF، تعریف شده به شکل زیر، ارزیابی شد

$$E_{U(VI)} = \frac{C_i V_i - C_f V_f}{C_i V_i} \times 100 \quad (1)$$

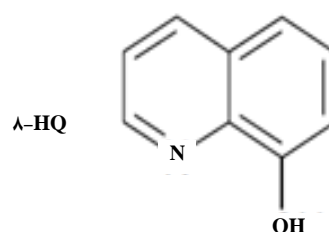
$$CF_{U(VI)} = \frac{\left(\frac{\text{total mass of U(VI) in the surfactant rich phase}}{\text{total mass of U(VI) in the aqueous phase}} \right)}{\left(\frac{C_i V_i - C_f V_f}{C_f V_f} \right)} \times 100 \quad (2)$$

نام برده می‌شود. گونه‌های آب‌گریز در داخل میسل‌ها به تله افتاده و در بعد از جداسازی و تفکیک فازی در حجم کوچکی از فاز غنی از سورفکتانت استخراج و پیش‌تعلیظ می‌گردند [۲۴]. در این تحقیق، تکنیک نقطه‌ی ابری برای استخراج مقادیر بسیار ناچیز اورانیم در قبل از اندازه‌گیری آن به طریق طیف‌سنجی آلفا بر پایه‌ی سوسوزنی مایع به کار گرفته شده است. آنالیت (اورانیم) در محلول آبی اولیه در حضور استات سدیم به عنوان بافر و معرف کی‌لیت‌ساز چربی‌دوست ۸-هیدروکسی کینولین (شکل ۱) کمپلکس تشکیل داده، و با سورفکتانت تریتون X-۱۱۴ (شکل ۲) و از طریق افزایش دمای محیط به بالای نقطه‌ی ابری سورفکتانت به درون فاز غنی از سورفکتانت استخراج گردیده است. متغیرهای مؤثر بر مراحل تشکیل کمپلکس و استخراج آنالیت بهینه‌سازی شده است.

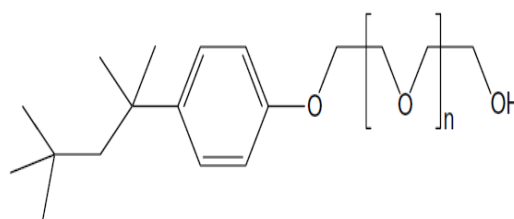
۲. بخش تجربی

۱.۲ مواد

نیترات اورانیل خالص از پادمان پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سورفکتانت تریتون X-۱۱۴ و معرف کی‌لیت‌ساز ۸-هیدروکسی کینولین از شرکت آلد ریچ و استات سدیم به همراه مقادیر کمی نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید رقیق برای ساختن محلول بافر با pH مطلوب از شرکت مرک تهیه شدند. تمامی معرف‌ها دارای خلوص تجزیه‌ای بوده و همه‌ی محلول‌ها با آب دو بار تقطیر شده تهیه شدند.



شکل ۱. ساختار ۸-هیدروکسی کینولین.



شکل ۲. ساختار تریتون X-۱۱۴ (n=۶-۸).



۵.۳.۲ بررسی اثر غلظت سورفکتانت بر بازده استخراج اورانیم

برای بررسی اثر غلظت سورفکتانت بر بازده استخراج اورانیم و بهینه‌سازی مقدار آن، تحت شرایط بهینه (از نظر pH و غلظت لیگاند) با اضافه نمودن سورفکتانت تریتون X-۱۱۴ در محدوده‌ی غلظتی ۰ تا ۱٫۲۵٪(w/v) مراحل قبل تکرار و مقدار اورانیم در فاز آبی اندازه‌گیری گردید.

۶.۳.۲ بررسی اثر دمای تعادل بر بازده استخراج اورانیم

دمای تعادل نیز از جمله عواملی است که بر بازده استخراج اورانیم تأثیر می‌گذارد. حالت مطلوب آن است که استخراج در دماهای پایین کامل گردد. مناسب‌ترین دما برای رسیدن به بازده استخراج بالا دمایی بالاتر از دمای نقطه ابری سورفکتانت می‌باشد [۲۵ و ۲۶].

به منظور بررسی این عامل تأثیر گذار بر بازده استخراج نقطه‌ی ابری، استخراج اورانیم در دماهای ۳۰ تا ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تحت شرایط بهینه مطالعه شد. تنظیم درجه حرارت با استفاده از حمام آبی انجام پذیرفت.

۷.۳.۲ بررسی اثر زمان انکوباسیون بر بازده استخراج اورانیم

زمان انکوباسیون عامل دیگری است که بر بازده استخراج اورانیم تأثیر می‌گذارد. حالت مطلوب آن است که زمان انکوباسیون تا حد امکان کوتاه‌تر باشد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که زمان انکوباسیون از چند دقیقه تا چند روز به آرامی بازده استخراج را افزایش می‌دهد و نسبت حجم فازها به میزان خیلی کمی تغییر می‌کند [۲۶].

برای بررسی اثر زمان انکوباسیون بر میزان بازده استخراج نقطه‌ی ابری و تعیین بهینه مقدار آن، استخراج اورانیم در شرایط بهینه برای زمان‌های مختلف از ۱۵ تا ۶۰ دقیقه در حمام آبی اندازه‌گیری شد.

۸.۳.۲ بررسی اثر زمان ماند در سانتریفوژ بر بازده استخراج اورانیم

برای تسهیل در امر جداسازی فازها، از سانتریفوژ استفاده شده است. زمان ماند در سانتریفوژ از عوامل تأثیر گذار بر میزان استخراج اورانیم به شمار می‌رود. مطالعات انجام شده نشان داد که زمان ماند بالا در سانتریفوژ اگرچه باعث کاهش حجم فاز غنی از سورفکتانت و در نتیجه افزایش بازده استخراج می‌شود، ولی باعث افت دما و برگشت پذیری فرایند و کاهش بازده استخراج نیز می‌شود [۲۳].

که در آن C_i غلظت اولیه‌ی یون فلزی در محلول میسلی، C_f غلظت نهایی فلز در فاز آبی در بعد از استخراج نقطه‌ی ابری، V_i حجم محلول میسلی و V_f حجم فاز آبی در بعد از استخراج نقطه‌ی ابری است.

۲.۳.۲ کالیبراسیون سیستم تعیین غلظت نمونه‌های آبی

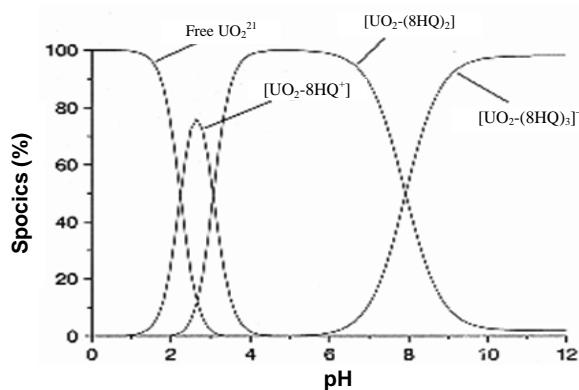
برای کالیبراسیون سیستم تعیین غلظت اورانیم، میزان پرتوزایی غلظت‌های استاندارد و مشخصی از اورانیم به روش طیف‌سنجی آلفا بر پایه‌ی سوسوزنی مایع تعیین و سپس منحنی تغییرات غلظت بر حسب میزان پرتوزایی ترسیم گردید. به این ترتیب، با استفاده از منحنی کالیبراسیون به دست آمده، مقادیر غلظت (C) با استفاده از مقادیر پرتوزایی (A) مشخص گردید.

۳.۳.۲ بررسی اثر pH بر بازده استخراج اورانیم

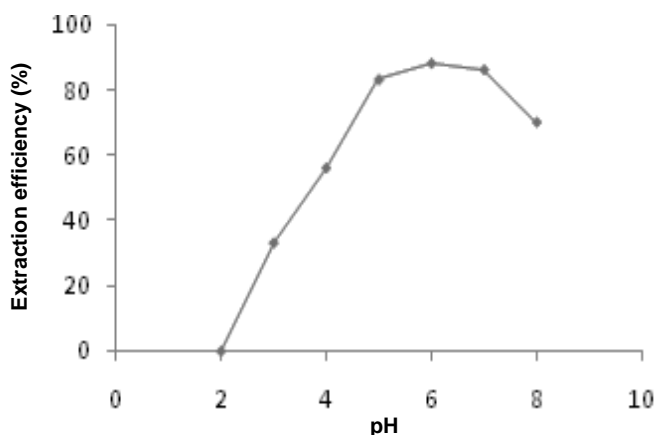
به منظور بررسی اثر pH بر بازده استخراج اورانیم، مقدار مناسبی از محلول اورانیم در یک لوله‌ی سانتریفوژ ۵۰ میلی‌لیتری وارد و پس از اضافه نمودن مقدار نظری مورد نیاز از سورفکتانت (۰٫۵٪ w/v) و معرف کی‌لیت‌ساز (به میزان ۲۰ برابر غلظت اورانیم)، pH محیط با استفاده از محلول سدیم استات ۰٫۱ مولار و با افزایش NaOH یا HNO₃ در گستره‌ی ۲ تا ۸ تغییر داده شد. آن‌گاه، محلول به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آبی با دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نگه داشته شد. در این مرحله، محلول کدر شده و دو فاز غنی از سورفکتانت و فاز آبی ظاهر شد. با استفاده از سانتریفوژ در سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه و در مدت ۱۰ دقیقه این دو فاز کاملاً از یک‌دیگر جدا شده، و اندازه‌گیری مقدار اورانیم موجود در فاز آبی انجام شد.

۴.۳.۲ بررسی اثر غلظت لیگاند بر میزان استخراج اورانیم

با هدف بررسی اثر غلظت عامل کی‌لیت‌ساز بر میزان استخراج اورانیم و تعیین مقدار بهینه‌ی آن، با اضافه نمودن مقدار نظری مورد نیاز از سورفکتانت (۰٫۵٪ w/v) و مقدار معینی از عامل کی‌لیت‌ساز در گستره‌ی غلظتی ۰ تا ۵۰ برابر غلظت اورانیم به مقدار معینی از محلول اورانیم، pH محیط در مقدار بهینه‌ی آن تنظیم شد. با نگه داشتن محلول در حمام آبی با دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و برای مدت ۲۰ دقیقه محلول کدر شده و دو فاز غنی از سورفکتانت و فاز آبی با استفاده از سانتریفوژ در سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه و در مدت ۱۰ دقیقه از یک‌دیگر جدا شدند. سپس مقدار اورانیم در فاز آبی اندازه‌گیری شد.



شکل ۳. توزیع کمپلکس‌های U(VI) با ۸HQ به صورت تابعی از pH برای نسبت مولی $[U]=0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ و $[\text{8HQ}]/[U]=10$.



شرایط: $T_{\text{eq}}=50^{\circ}\text{C}$, $[X-114]=0,5\%(\text{w/v})$, $[\text{8-HQ}]/[U]=20$, $[U]=20 \text{ mgL}^{-1}$, $\omega=5000 \text{ rpm}$, $t_{\text{rot}}=10 \text{ min}$, $t_{\text{eq}}=20 \text{ min}$.

شکل ۴. بازده استخراج اورانیم به صورت تابعی از pH محیط.

۲.۳ تأثیر غلظت لیگاند بر میزان استخراج اورانیم

کارآیی استخراج نقطه‌ی ابری بستگی به قدرت آب‌گریزی لیگاند و کمپلکس تشکیل شده، ثابت تعادل ظاهری در محیط میسلی، سینتیک تشکیل کمپلکس و انتقال بین فازها دارد [۲۷]. ۸- هیدروکسی کینولین یک عامل کی‌لیت‌ساز دو دندانه‌ای تک‌پروتونی (یک ظرفیتی) قوی برای کاتیون‌های دو ظرفیتی است که کمپلکس‌های پایدار با بسیاری از فلزات واسطه تشکیل می‌دهد [۲۸]. میل ترکیبی کاتیون‌های فلزات واسطه برای ۸- هیدروکسی کینولین، که فلزات قلبایی خاکی را طرد می‌کند، آن را به یک انتخاب عمومی برای پیش‌تعلیظ عناصر کم مقدار از آب دریا بدل ساخته است [۲۹]. در مطالعه‌ی حاضر، ۸HQ به عنوان عاملی که در محدوده‌های pH مورد مطالعه، کمپلکس ۲:۱ (فلز: لیگاند) با U(VI) تشکیل می‌دهد [۲۷]، به کار رفته است. تغییرات بازده استخراج U(VI) با نسبت مولی $[\text{8HQ}]/[U]$ در

برای بررسی اثر زمان ماند در سانتریفیوژ بر بازده استخراج اورانیم، استخراج نقطه‌ی ابری در شرایط بهینه انجام و تفکیک فازها با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه و در زمان‌های از ۵ تا ۲۰ دقیقه انجام و با اندازه‌گیری اورانیم موجود در فاز آبی بازده استخراج اورانیم برآورد شد.

۹.۳.۲ بررسی اثر غلظت محلول اورانیم بر میزان استخراج آن

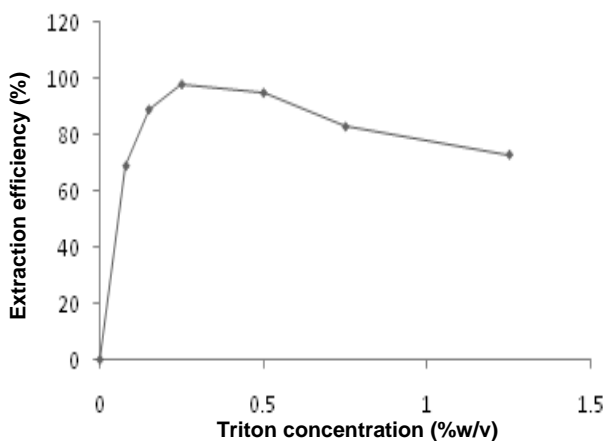
برای بررسی اثر غلظت محلول اورانیم بر میزان استخراج آن و تعیین مقدار بهینه‌ی آن، ابتدا محلول ذخیره‌ی اورانیم به غلظت 1000 mg L^{-1} با استفاده از مقدار نظری مورد نیاز نترات اورانیل خالص تهیه و با روش رقیق‌سازی متوالی، از آن محلول‌هایی در محدوده‌ی غلظتی ۱۰ تا 50 mg L^{-1} تهیه گردید. در ادامه، مقادیر مناسبی از محلول‌ها در یک لوله‌ی سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری وارد و تحت شرایط بهینه آزمایش‌های استخراج نقطه‌ی ابری انجام و با اندازه‌گیری اورانیم موجود در فاز آبی نهایی میزان استخراج اورانیم محاسبه گردید.

۳. نتایج و بحث

۱.۳ تأثیر pH بر بازده استخراج اورانیم

pH محیط یک پارامتر بسیار مهم برای استخراج نقطه‌ی ابری U(VI) به وسیله‌ی ۸HQ است و نقش منحصر به فردی را در شکل‌گیری کی‌لیت فلز و استخراج آن بازی می‌کند. بازده استخراج بستگی به pH ای دارد که در آن تشکیل کمپلکس صورت می‌گیرد. شکل ۳ توزیع کمپلکس‌های U(VI) را به صورت تابعی از pH برای نسبت مولی $[\text{8HQ}]/[U]=10$ نشان می‌دهد [۲۷]. U(VI) با ۸HQ کمپلکس‌های متعددی، یعنی، $[\text{UO}_2-(\text{8HQ})]^+$ ، $[\text{UO}_2-(\text{8HQ})_2]$ و $[\text{UO}_2-(\text{8HQ})_3]^-$ تشکیل می‌دهد، و تشکیل کمپلکس U(VI) با ۸HQ یا مشتقات آن تحت الشعاع رقابت پروتون قرار دارد که پیوند یون فلزی را محدود می‌سازد.

به طوری که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در pH بین ۴ و ۶، U(VI) با ۸HQ کمپلکس خنثای $[\text{UO}_2-(\text{8HQ})_2]$ تشکیل می‌دهد، و همان‌گونه که شکل ۴ نیز نشان می‌دهد با افزایش pH محیط از ۲ تا ۶ بازده استخراج اورانیم افزایش یافته و در pH=۶ به بیشینه مقدار خود می‌رسد. آن سوتر به علت غالب شدن کمپلکس غیرخنثای $[\text{UO}_2-(\text{8HQ})_3]^-$ بازده استخراج اورانیم (VI) کاهش می‌یابد. از این‌رو، استخراج نقطه‌ی ابری با نسبت‌های مولی افزایشی $[\text{8HQ}]/[U(VI)]$ در pH=۶ بررسی شده است.



شرایط: $[U]=20\text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=6$, $[8\text{-HQ}]/[U]=30$, $T_{\text{eq}}=50^\circ\text{C}$, $t_{\text{eq}}=20\text{ min}$, $t_{\text{rot}}=10\text{ min}$, $\omega=5000\text{ rpm}$.

شکل ۶. بازده استخراج اورانیم برحسب غلظت تریتون X-۱۱۴.

۴.۳ تأثیر دمای تعادل، زمان انکوباسیون و زمان ماند در ساترینفوژ بر میزان استخراج اورانیم

دمای بهینه‌ی تعادل و زمان بهینه‌ی انکوباسیون برای تکمیل استخراج و برای دستیابی به جدایش آسان فازها لازم‌اند. هم‌چنین استفاده از پایین‌ترین دمای تعادل و کوتاه‌ترین زمان انکوباسیون حالت مطلوب است که این، تکمیل واکنش و جدایش مؤثر فازها را با هم سازگار می‌سازد. به نظر می‌رسد که نسبت حجم فاز تمامی سورفکتانت‌های غیر یونی با افزایش دمای تعادل کاهش می‌یابد. بزرگ‌ترین بازده استخراج می‌تواند هنگامی به دست آید که استخراج نقطه‌ی ابری در دمای کاملاً بالاتر از دمای نقطه‌ی ابری سورفکتانت انجام پذیرد.

بستگی بازده استخراج به دمای تعادل در گستره‌ی دمایی ۳۰ تا ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است دمای بهینه در محدوده‌ی ۴۰ تا ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد است. بنابراین دمای تعادلی ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

تأثیر زمان انکوباسیون بر بازده استخراج در محدوده‌ی زمانی ۱۵ تا ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و همان‌طور که شکل ۸ نشان می‌دهد، یک زمان انکوباسیون ۳۰ دقیقه‌ای برای استخراج یون‌های فلزی مناسب است.

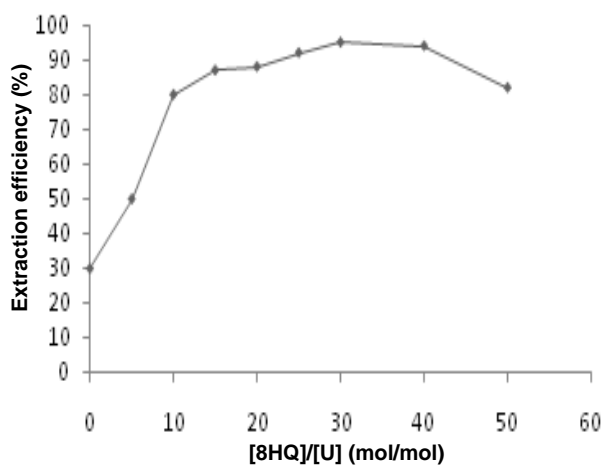
اثر زمان ماند در ساترینفوژ در محدوده‌ی زمانی ۵ تا ۲۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به این که جداسازی کامل فازها در این بازه‌ی زمانی صورت می‌گیرد و بهبودی چندانی برای زمان‌های طولانی‌تر حاصل نمی‌شود (شکل ۹)، زمان ماند ۱۵ دقیقه به عنوان زمان ماند بهینه انتخاب شد.

محدوده‌ی ۰ تا ۵۰ در شرایط بهینه (از نظر pH) در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در محدوده‌ی نسبت مولی ۳۰ تا ۴۰ استخراج بیش‌تری صورت می‌گیرد. بنابراین، ۳۰ به عنوان مقدار بهینه‌ی نسبت مولی $[8\text{HQ}]/[U]$ برگزیده شد. کاهش بازده استخراج در نسبت‌های مولی بالاتر را می‌توان چنین توجیه کرد که خود ۸-HQ به دلیل بی‌بار بودن، بیش‌تر از کمپلکس بی‌بار نظیرش استخراج می‌شود و در نتیجه بازده استخراج کاهش می‌یابد [۳۰، ۳۱، ۳۲ و ۳۳].

۳.۳ تأثیر غلظت سورفکتانت بر بازده استخراج اورانیم

یک استخراج نقطه‌ی ابری موفق بایستی کارآیی استخراج را بیشینه و نسبت حجم فاز را کمینه سازد. سورفکتانت غیر یونی تریتون X-۱۱۴ به خاطر دمای نقطه‌ی ابری (CPT) پایین و چگالی بالای فاز غنی از سورفکتانت، که تفکیک فاز با استفاده از ساترینفوژ را تسهیل می‌کند، انتخاب شد.

شکل ۶ تأثیر غلظت تریتون X-۱۱۴ بر بازده استخراج اورانیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود در غلظت‌های پایین سورفکتانت، بازده استخراج به دلیل عدم کفایت مجموعه‌ها برای به دام انداختن کمی کمپلکس آب‌گریز پایین بود [۳۴]. افزایش بیش‌تر در غلظت تریتون X-۱۱۴ (غلظت‌های بالای ۰٫۲۵٪(v/w)) احتمالاً به دلیل افزایش حجم فاز غنی از سورفکتانت منجر به کاهش تعداد شمارش شده است [۳۴]. لذا غلظت ۰٫۲۵٪(w/v) به عنوان غلظت بهینه‌ی سورفکتانت انتخاب شده است.



شرایط: $[U]=20\text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=6$, $[X-114]=0.5\%(w/v)$, $T_{\text{eq}}=50^\circ\text{C}$, $t_{\text{eq}}=20\text{ min}$, $t_{\text{rot}}=10\text{ min}$, $\omega=5000\text{ rpm}$.

شکل ۵. منحنی تغییرات بازده استخراج اورانیم برحسب غلظت ۸HQ

**۱.۴.۳ پارامترهای ترمودینامیکی**

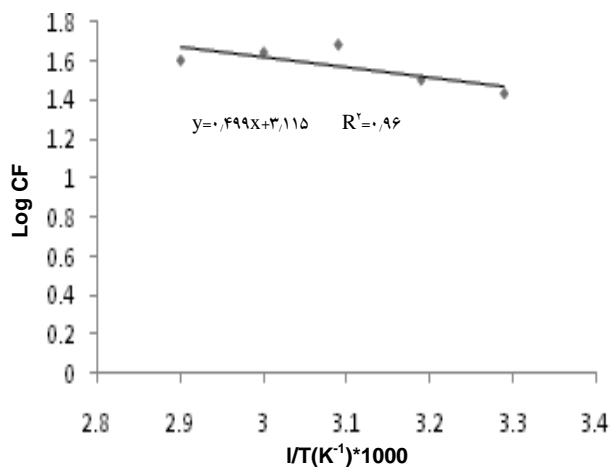
برای محاسبه ی میزان تغییرات آنتالپی (ΔH) و تغییرات آنتروپی (ΔS) مربوط به فرایند استخراج نقطه ی ابری اورانیم (VI) از معادله ی معروف وانتھف استفاده شده است [۳۵]

$$\ln(CF) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۳)$$

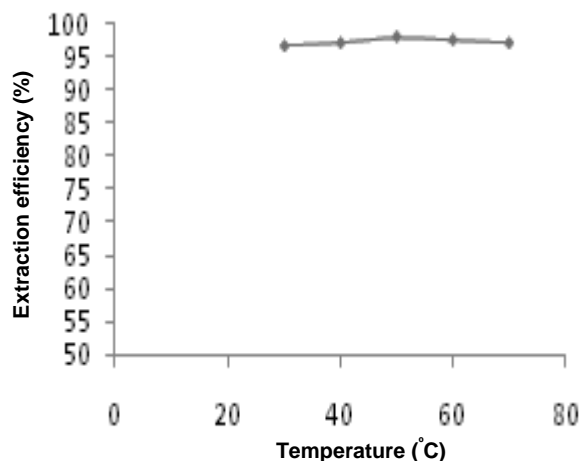
که در آن R ثابت گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) می باشد. همان طور که از رابطه ی (۳) برمی آید یک رابطه ی خطی بین $\ln(CF)$ و عکس درجه حرارت وجود دارد. لذا، اگر این خط راست ترسیم شود، از روی ضریب زاویه و عرض از مبدا آن می توان به ترتیب، مقادیر ΔH و ΔS را محاسبه کرد. در شکل ۱۰ می توان این خط را ملاحظه نمود. مقدار انرژی آزاد گیبس نیز از رابطه ی زیر قابل محاسبه است

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (۴)$$

مقادیر کمیت های ترمودینامیکی مربوط به واکنش استخراج نقطه ی ابری یون اورانیل در جدول ۱ آورده شده است. براساس اطلاعات این جدول، مقدار ΔH مربوط به واکنش استخراج یون اورانیل مثبت و در نتیجه فرایند استخراج گرماگیر است. هم چنین منفی بودن انرژی آزاد گیبس حاکی از آن است که فرایند استخراج یون اورانیل، در شرایط کاری به کار گرفته شده یک فرایند خودبه خودی است.

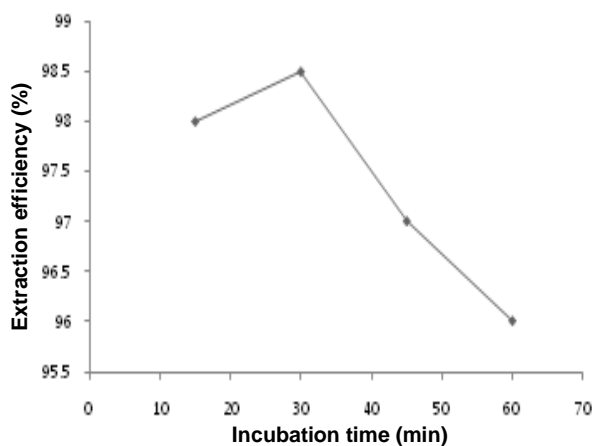


شکل ۱۰. تغییرات لگاریتم ضریب توزیع به صورت تابعی از عکس دما.



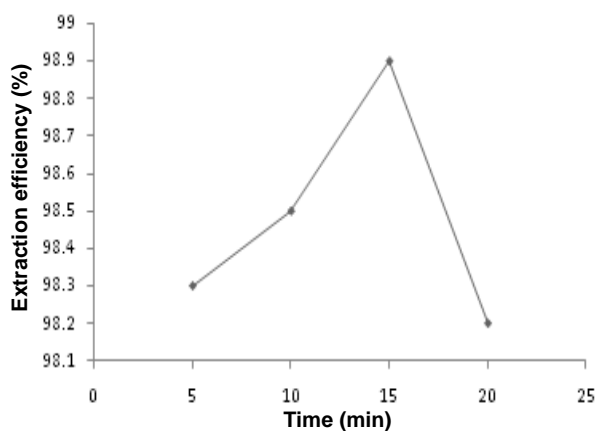
شرایط: $[X-114] = 0.25\% (w/v)$, $[A-HQ]/[U] = 30$, $pH = 6$, $[U] = 20 \text{ mgL}^{-1}$, $\omega = 5000 \text{ rpm}$, $t_{rot} = 10 \text{ min}$, $t_{eq} = 20 \text{ min}$

شکل ۷. بازده استخراج اورانیم به صورت تابعی از دمای تعادلی.



شرایط: $[X-114] = 0.25\% (w/v)$, $T_{eq} = 50^\circ \text{C}$, $[A-HQ]/[U] = 30$, $pH = 6$, $[U] = 20 \text{ mgL}^{-1}$, $\omega = 5000 \text{ rpm}$, $t_{rot} = 10 \text{ min}$

شکل ۸. بازده استخراج اورانیم برحسب زمان انکوباسیون.

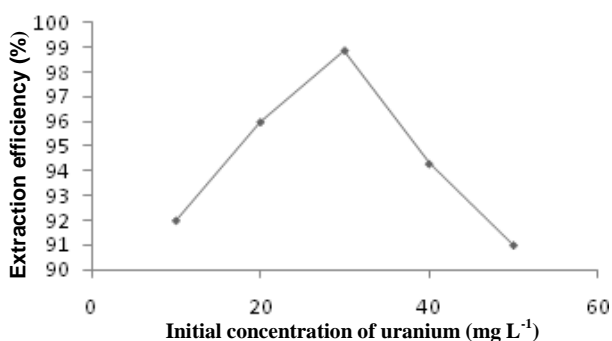


شرایط: $T_{eq} = 50^\circ \text{C}$, $[X-114] = 0.25\% (w/v)$, $[A-HQ]/[U] = 30$, $pH = 6$, $[U] = 20 \text{ mgL}^{-1}$, $\omega = 5000 \text{ rpm}$, $t_{eq} = 30 \text{ min}$

شکل ۹. بازده استخراج اورانیم برحسب زمان ماند در سانتریفوژ.

**۸.۳ کاربرد**

روش پیشنهاد شده، برای اندازه‌گیری اورانیم در نمونه‌های آب نیز به کار گرفته شد. برای این منظور، مقدار ۲۰ ppm اورانیم به دو نمونه‌ی حقیقی از آب شیر و از آب دریا اضافه شد. نتایج در جدول ۳ نشان شده است. بازیابی‌ها در محدوده‌ی قابل قبول قرار داشتند. بازیابی بالا، اعتبار روش پیشنهاد شده را تأیید می‌کند.



شرایط: pH=۶، [A-HQ]/[U]=۳۰، [X-۱۱۴]=۰٫۲۵/(w/v)، $T_{eq}=۵۰^{\circ}C$ ، $t_{eq}=۳۰\text{min}$ ، $\omega=۵۰۰۰\text{rpm}$ ، $t_{rot}=۱۵\text{min}$

شکل ۱۱. بازده استخراج اورانیم به صورت تابعی از غلظت اولیه‌ی اورانیم.

جدول ۲. اثر یون‌های مزاحم بر بازده استخراج نقطه‌ی ابری اورانیم

یون فلزی	(w/w) [اورانیم]/[یون فلزی]	بازده استخراج اورانیم (%)
Mg ²⁺	۱۰۰۰	۹۷
Ni ²⁺	۱۰۰	۹۴
Mn ²⁺	۵۰	۹۹
Cu ²⁺	۱۰۰	۹۴
Co ²⁺	۵۰	۹۹
Zn ²⁺	۵۰	۹۸
Fe ³⁺	۱۰	۹۹
Na ⁺	۱۰۰۰	۹۸
K ⁺	۱۰۰۰	۹۸
Pb ²⁺	۱۰	۹۹
Th	۱۰	۹۴

جدول ۳. نتایج تجزیه و تحلیل نمونه‌های حقیقی

نمونه	اضافه شده (ppm)	تعیین شده (ppm)	بازیابی (%)
آب شیر	۰	-	-
	۲۰	۱۹٫۷۷	۹۸٫۹
آب دریا	۰	۲٫۵	-
	۲۰	۲۲٫۷	۱۱۳٫۲۳

جدول ۱. کمیت‌های ترمودینامیکی مربوط به استخراج نقطه‌ی ابری

یون‌های اورانیل

سورفکتانت	استخراج‌شونده	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)
X-۱۱۴	U(VI)	۹٫۵۵	۵۹٫۵۷	-۸٫۲۰

۵.۳ تأثیر غلظت اولیه‌ی اورانیم بر بازده استخراج آن

شکل ۱۱ میزان تأثیر غلظت اولیه‌ی محلول U(VI) بر استخراج آن را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱۱، بازده استخراج با افزایش غلظت محلول اورانیم تا ۳۰mg L^{-1} ، افزایش می‌یابد. فراتر از آن، بازده استخراج با شیب تندی کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل ناکافی بودن میسل‌ها برای به دام انداختن کمپلکس‌های آب‌گریز در غلظت‌های بالای اورانیم می‌باشد [۳۶]. مقدار بهینه برای غلظت اولیه‌ی اورانیم همان‌گونه که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، ۳۰mg L^{-1} به دست آمد.

۶.۳ اثر یون‌های مزاحم

اثر دیگر یون‌های فلزی بر میزان پیش‌تغلیظ و استخراج یون‌های اورانیل، با استفاده از ۵۰ میلی‌لیتر از محلول محتوی اورانیم (۲۰mg L^{-1}) در حضور غلظت‌های بالای یون‌های مزاحم (۱۰۰۰ برابر غلظت اورانیم) و مقدار نظری مورد نیاز از محلول استتارکننده مورد بررسی قرار گرفت. یک یون وقتی یون مزاحم در نظر گرفته شد که موجب تغییری بزرگ‌تر از ۵٪ در بازده استخراج اورانیم گردید. نتایج نشان داد میزان مزاحمت در حضور محلول استتارکننده تا حدودی کاهش می‌یابد. نتایج این بررسی در جدول ۲ داده شده است. در مواردی که مزاحمت یک گونه باعث عدم استخراج کمی یون‌های اورانیم شد، غلظت‌های کم‌تری از یون مزاحم مورد بررسی قرار گرفت.

۷.۳ کارآیی تجزیه‌ای

پس از پیش‌تغلیظ به وسیله‌ی روش پیشنهاد شده، منحنی کالیبراسیون در گستره‌ی غلظتی $۶٫۲۵ \times 10^{-4}$ تا $۰٫۱\text{mg L}^{-1}$ خطی بود. معادله‌ی منحنی کالیبراسیون $C=۱٫۰۱۵A+۰٫۹۹$ (که در آن، A تعداد شمارش و C غلظت می‌باشد) با ضریب همبستگی $۰٫۹۶$ بود. حد تشخیص (LOD) محاسبه شده برحسب ۳ برابر نسبت انحراف معیار شاهد به شیب منحنی کالیبراسیون ($LOD=۳S_d/m$) برابر $۰٫۱۵\text{mg L}^{-1}$ به ازای ۵۰ میلی‌لیتر نمونه می‌باشد. انحراف معیار نسبی ۲٫۵٪ ($C=۱۰۰۰\text{mg L}^{-1}$ ، $n=۵$) بود و ضریب پیش‌تغلیظ در حدود $۴۸٫۵$ به دست آمد.



References:

1. V.K. Jain, R.A. Pandya, S.G. Pillai, P.S. Shrivastav, "Simultaneous preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) from aqueous solutions using a chelating agent," *Talanta* 70, 257-266 (2006).
2. V. Sheppard SC, Sheppard MI, Gallerand MO, Sanipelli B, "Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium," *J. Environ Radioactiv*, 79, 55-83 (2005).
3. V. Kocher DC, "Relationship between kidney burden and radiation dose from chronic ingestion of U implications for radiation standards for the public," *Health Phys*, 57, 9-15 (1989).
4. V. Rao TP, P. Metilda, J.M. Gladis, "Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination, an overview," *Talanta*. 68, 1047-1064 (2006).
5. M. Pesavento, R. Biesuz, J.L. Cortina, "Sorption of metal ions on a weak cation exchange resine containing carboxylic groups," *Anal. Chim. Acta*. 298, 225-232 (1994).
6. V. Porta, E. Mentasti, C. Sarzanini, M.C. Gennaro, "Ion pair liquid±solid extraction for the preconcentration of trace metal ions," *Talanta*. 35, 167 (1988).
7. P. Janos, K. Stulik, V. Pacakova, "An ion-exchange separation of metal cations on a C-18 column coated with dodecylsulphate," *Talanta*. 39, 29 (1992).
8. N. Bahramifar, Y. Yamini, "On-line preconcentration of some rare earth elements in water samples using C¹⁸-cartridge modified with 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol (PAN) prior to simultaneous," *Anal. Chim. Acta*. 540, 325 (2005).
9. E. Vassileva, N. Furuta, J. Fresenius, "Application of high-surface-area ZrO₂ in preconcentration and determination of 18 elements by on-line flow injection with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry," *Anal. Chem.* 370, 52-59 (2001).
10. Y. Ye, A. Ali, X. Yin, "Cobalt determination with FI-FAAS after on-line sorbent preconcentration using 1-nitroso-2-naphthol," *Talanta*. 57, 945 (2002).

۴. نتیجه‌گیری

پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری اورانیم در نمونه‌های آبی با استفاده از استخراج نقطه ابری جفت شده با طیف‌سنجی آلفا بر پایه‌ی سوسوزنی مایع مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. این بررسی نشان داد که مقادیر ناچیز اورانیم می‌تواند بدون استفاده از حلال‌های آلی و با بهره‌گیری از تکنیک استخراج نقطه ابری و به کمک سورفکتانت تریتون X-۱۱۴ اندازه‌گیری گردد. نتایج به دست آمده نشان داد که روش پیشنهادی سریع‌تر، ساده‌تر از روش‌های موجود است و حد آشکارسازی ۰/۰۱۵ میکروگرم برلیتر و ضریب تغلیظ بالای ۴۸/۵ را فراهم می‌آورد که با نتایج داده شده در منابع به خوبی مطابقت می‌کند [۳۲]. براساس نتایج به دست آمده، شرایط بهینه‌ی استخراج نقطه‌ی ابری اورانیم (VI)، pH=۶، غلظت سورفکتانت ۰/۲۵٪ (w/v)، غلظت لیگاند $[8HQ]/[U]=30$ ، زمان انکوباسیون ۳۰ دقیقه، دمای تعادل ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و زمان ماند در سانتریفوژ ۱۵ دقیقه می‌باشد.

پی‌نوشت:

۱. سرعت دوران



- 11.S. Chiron, A. Fernandez Alba, D. Barselo, "Comparison of on-line solid-phase disk extraction to liquid-liquid extraction for monitoring selected pesticides in environmental waters," *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2352-2359.
- 12.H. Watanabe, H. Tanaka, "A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol," *Talanta*. 25, 585-9 (1978).
- 13.H. Watanabe, K.L. Mittal, E.J. Fendler, "Solution Behavior of Surfactants, plenum press," New York (1982).
- 14.C.D. Stalikas, "Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis," *TrAC Trends Anal. Chem.* 21, 343-355 (2002).
- 15.F. Shemirani, M. Baghdadi, M. Ramezani, "Preconcentration and determination of ultra trace amounts of arsenic (III) and arsenic (V) in tap water and total arsenic in biological samples by cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry," *Talanta*. 65, 882-887 (2005).
- 16.R.C. Martnez, E.R. Gonzalo, B.M. Cordero, J.L.P. Pavon, C.G. Pinto, E.F. Laespada, "Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis," *J. Chromatogr. A* 902, 251-265 (2000).
- 17.C.G. Pinto, J.L.P. Pavon, B.M. Cordero, E.R. Beato, S.S. Sanchez, "Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometry: application to the determination of cadmium," *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 37-41 (1996).
- 18.W.L. Hinze, D.W. Armstrong, "Ordered Media in Chemical Separations," American Chemical Society, Washington, D.C. (1987).
19. T. Saitoh, W.L. Hinze, "Concentration of Hydrophobic Organic Compounds and Extraction of Protein Using Alkylammoniosulfate Zwitterionic Surfactant Mediated Phase Separations (Cloud Point Extractions)," *Anal. Chem.* 63, 2520-2525 (1991).
- 20.B. Froschl, G. Stangl, R. Niessner, Fresenius, "Combination of Micellar Extraction and GC/ECD for the Determination of PCBs in Water," *Fres. J. Anal. Chem.* 357, 743-746 (1997).
- 21.C. Garcia Pinto, J.L. Perez Pavon, B. Moreno Cordero, "Cloud Point Preconcentration and High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Organophosphorus Pesticides with Dual Electrochemical Detection," *Anal. Chem.* 67, 2605 (1995).
- 22.S.R. Sirimanne, J.R. Barr, D.G. Patterson, "Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins in Human Serum by combined Micelle-Mediated Extraction (Cloud-point Extraction) and HPLC," *Anal. Chem.* 68(9), 1556-60 (1996).
- 23.J.L. Manzoori, A. Bavili-Tabrizi, "Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of cobalt and nickel in water samples," *Microchimica Acta*, 141, 201-207 (2003).
- 24.J.L. Manzoori, A. Bavili-Tabrizi, "Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair," *Analytica Chimica Acta*, 470, 215-221 (2002).
- 25.E.K. Paleologos, D.I. Giokas, M.I. Karayannis, Trac-Trend, "Micelle-mediated separation and cloud-point extraction," *Trac-Trend Anal. Chem.*, 24, 426-436 (2005).
- 26.A. Safavi, H. Abdollahi, M.R. Hormozi Nezhad, R. Kamali, "On-line Incorporation of Cloud Point Extraction in Flame Atomic ...," *Spectrochim. Acta.* 60, 28, 2897-2901 (2004).
- 27.Alain Favre-Re' Guillon, Denis Murat, Ge' Rard Cote, "Jacques Foos and Micheline Draye, temperature-induced surfactantmediated pre-concentration of uranium assisted by complexation," *J. Chem. Technol Biotechnol* 81, 1872-1876 (2006).
- 28.R.S. Fraser and J. Creanor, "The mechanism of inhibition of ribonucleic acid synthesis by 8-hydroxyquinoline and the antibiotic lomofungin.," *Biochem. J.* 147(3): 401-410 (June 1975)



29. Zoltán Mester, R. Sturgeon, "Sample preparation for trace element analysis," Elsevier, B.V. (2003).
30. C.D. Stalikas, "Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis," TRAC, Trends Anal. Chem. 21, 343–355 (2002).
31. M. Corti, C. Minero, V. Degiorgio, "Cloud point transition in nonionic micellar solutions," J. Phys. Chem. 88, 309–317 (1984).
32. G. Komaromy-Hiller, R. Von Wandruszka, "Anisotropy changes of a fluorescent probe during the micellar growth and clouding of a non-ionic detergent," J. Colloid Interface Sci. 177, 156–161 (1996).
33. C. García-Pinto, J.L. Pérez-Pavón, B. Moreno-Cordero, "Cloud point preconcentration and high-performance liquid chromatographic determination of organophosphorus pesticides with dual electrochemical detection," Anal. Chem. 67, 2606–2612 (1995).
34. S. Sahariati, Y. Yamini, M. Khalili Zanjani, "Simulation preconcentration and determination of U(VI), Th(IV), Zr(IV) and Hf(IV) ions in aqueous samples using micelle-mediated extraction coupled to inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy," Journal of Hazardous Materials, 156, 583-590 (2008).
35. S. Gueu, B. Yao, K. Adouby, G. Ado, "Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree," Int. J. Environ. Sci. Tech. 4, 11-17 (2007).
36. A. Mustafina, J. Elistratova, A. Burilov, I. Knyazeva, R. Zairov, R. Amirov, S. Solovieva, Kononov, "Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents, Talanta 68, 863-868 (2006).