



## جذب یون‌های فلزی روی مبادله‌کننده‌های سنتزی هیبرید آلی- معدنی پلی‌اکریلونیتریل- تیتانیوم تنگستو فسفات

امیر حیدری\*<sup>۱،۲</sup>، سیدجواد احمدی<sup>۱</sup>، محمدرضا اسدی<sup>۱</sup>، فرید اصغری‌زاده<sup>۲</sup>، پرویز اشتری<sup>۲</sup>

۱- شرکت پسمانداری صنعت هسته‌ای ایران، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران - ایران

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

۳- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، صندوق پستی: ۱۹۱۳۶۷۴۷۱۱، تهران - ایران

۴- پژوهشکده علوم هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۳۴۸۶، تهران - ایران

**چکیده:** در این تحقیق دو مبادله‌کننده‌ی آلی- معدنی، پلی‌اکریلونیتریل- تیتانیوم تنگستو فسفات، با نسبت‌های مولی مختلف تولید شد. این مبادله‌کننده‌های یونی با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز، پراش پرتو ایکس، تجزیه‌ی گرمایی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و تجزیه‌ی عنصری شناسایی و ظرفیت تبادل کاتیونی آن‌ها به روش پیوسته (ستونی) اندازه‌گیری شد. مطالعات ضریب توزیع برای یون‌های فلزی به روش ناپیوسته انجام شد و با استفاده از این مبادله‌کننده‌ها جداسازی یون‌های فلزی به روش ستونی صورت گرفت.

**واژه‌های کلیدی:** مبادله‌کننده‌ی یونی، پلی‌اکریلونیتریل- تیتانیوم تنگستو فسفات، جذب یون‌های فلزی، ظرفیت تبادل کاتیونی، جداسازی، روش ناپیوسته، ضریب توزیع

## Sorption of Metal Ions on Synthetic Organoinorganic Ion Exchanger Polyacrylonitril-Ti(IV) Tungstophosphate

A. Haidary\*<sup>1,3</sup>, S.J. Ahmadi<sup>2</sup>, M.R. Asadi<sup>4</sup>, F. Asgharizadeh<sup>2</sup>, P. Ashtari<sup>2</sup>

1- Iran Nuclear Waste Management Company, AEOI, P.O. Box: 11365-8486, Tehran - Iran

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

3- Faculty of Chemistry, Islamic Azad University of Tehran, North of Tehran Branch, P.O. Box: 1913674711, Tehran -Iran

4- Nuclear Science Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-3486, Tehran - Iran

**Abstract:** In this study two Polyacrylonitril-Ti(IV) tungstophosphate organo-inorganic ion exchangers with different molar ratios have been synthesized. These ion exchangers have been characterized by FT-IR, X- ray diffraction, TG, SEM and CHNSO techniques and their cation exchange capacity has been measured by continuous method. Distribution coefficients ( $K_d$ ) for metal ions and radionuclides were determined by batch method and with these ion exchangers, separation of metal ions was achieved on a glass column.

**Keywords:** Ion Exchanger, Polyacrylonitrile-Ti(IV) Tungstophosphate, Metal Ions, Cation Exchange Capacity, Separation, Batch Method, Distribution Coefficient

\*email: amhaidary@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۸۸/۹/۱ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۹/۳/۱۵



پسماندهای حاصل از فعالیت‌های تأسیسات هسته‌ای، بیمارستان‌ها و مراکز درمانی درصد قابل توجهی مواد پرتوزا را دربر دارند. این مواد گسیلنده‌ی پرتوهای آلفا، بتا و گاما می‌باشند.

پسماندهای حاصل از فعالیت‌های هسته‌ای از نظر حالت فیزیکی به سه دسته‌ی جامد، مایع و گاز طبقه‌بندی می‌شوند [۱]. برای آمایش این پسماندها روش‌هایی وجود دارند که فیلتر کردن و سانتریفوژ کردن، تبخیر، رسوب‌گیری [۲]، اسمز معکوس، جذب، تزریق در لایه‌های زمین، متراکم نمودن، سوزانیدن، قطعه‌قطعه کردن و تبادل یون از آن جمله‌اند.

از بین روش‌های فوق، روش تبادل یون برای پالایش پسماندها انتخاب شد. در این روش یون‌های موجود در درون مبادله‌کننده‌ی نامحلول با یون‌های محلول اطراف آن مبادله می‌شوند. مبادله‌کننده‌ها به چهار دسته طبقه‌بندی می‌شوند که عبارت‌اند از

- مبادله‌کننده‌های آلی (رزین‌های تبادل یونی) [۳ تا ۶]
- مبادله‌کننده‌های معدنی [۳، ۴، ۷ و ۸]
- مبادله‌کننده‌های اکسایش و کاهش [۳]
- ذغال‌های مبادله‌کننده‌ی یون [۳]

از بین این مبادله‌کننده‌ها، مبادله‌کننده‌های معدنی به خاطر پایداری شیمیایی و گرمایی و همچنین به واسطه‌ی پایداری‌شان در محیط‌های با پرتوزایی بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند.

استفاده از پلی‌مر پلی‌اکریلونیتریل سبب بهبود خواص فیزیکی-شیمیایی مبادله‌کننده‌های معدنی می‌شود بدون این که سینتیک تبادل یون و ظرفیت جذب کامپوزیت تهیه شده تحت تأثیر پلی‌مر قرار گیرد [۹].

هدف ما در این تحقیق، جذب و جداسازی یک رشته از رادیونوکلیدهای انتخابی با استفاده از روش تبادل یون و با هیبرید آلی-معدنی بود. از روش تبادل یون به دلیل انتخاب‌پذیری بالای آن نسبت به یون‌ها استفاده شده است و دلیل انتخاب مبادله‌کننده‌ی تیتانیم تنگستو فسفات-پلی‌اکریلونیتریل پایداری گرمایی و شیمیایی بالای آن و همچنین ضریب توزیع بالای آن می‌باشد [۱۰، ۱۱ و ۱۲].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱ معرفی‌ها و مواد شیمیایی

تمامی مواد به کار رفته از جمله تیتانیم کلرید، تنگستو فسفریک اسید، پلی‌اکریلونیتریل و نمک‌های به کار رفته برای اندازه‌گیری ضریب توزیع، با درجه‌ی خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های مرک و فلوکا تهیه شدند.

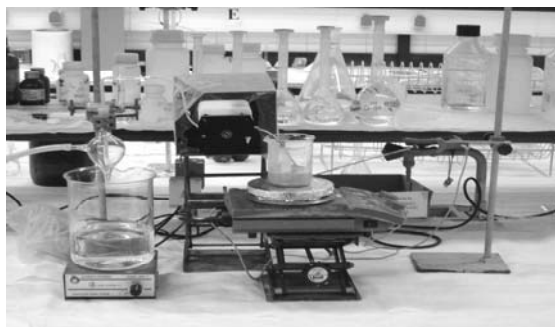
### ۲-۲ دستگاه‌ها و تجهیزات

مقادیر پرتوزایی رادیونوکلیدها به منظور تعیین ضرایب تقسیم آن‌ها با دستگاه طیف‌سنجی گاما شرکت ارتک<sup>(۱)</sup> (EG & G) شامل ۴۰۹۶ کانال انرژی و آشکارساز HPGe<sup>(۲)</sup> با قدرت تفکیک بالا از نوع GMX و هم‌محور و هم‌چنین شمارگر سوسوزن مایع<sup>(۳)</sup> اندازه‌گیری شد. برای تعیین غلظت گونه‌ها از دستگاه طیف‌سنج پلاسمای جفت شده‌ی القایی مدل ۵۵۰۰ شرکت پرکین‌المر<sup>(۴)</sup> و دستگاه جذب اتمی واریان<sup>(۵)</sup> مدل ۲۰، و برای تجزیه‌ی گرمایی گرمایی نمونه‌های سنتز شده از دستگاه رثومتريک<sup>(۶)</sup> مدل STA-1500 و دستگاه دوپون<sup>(۷)</sup> مدل ۹۵۱ استفاده شد. بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها به کمک دستگاه پراش پرتو ایکس شرکت جی‌ال مدل GDX-8030 انجام پذیرفت. طیف ارتعاشی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز-تبدیل فوریه (FT-IR) پرکین‌المر مدل IR-843 و دستگاه بروکر<sup>(۸)</sup> مدل Vector-22 تهیه شد. برای مطالعه‌ی سطح و بررسی میزان تخلخل نمونه‌های سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت فیلیپس مدل XL30 استفاده گردید. تجزیه‌ی عنصری کامپوزیت‌ها با دستگاه آنالیزگر CHNSO مدل المنتورویو<sup>(۹)</sup> EL(III) صورت گرفته است. برای اندازه‌گیری pH نمونه‌ها از دستگاه pH متر شات<sup>(۱۰)</sup> مدل CG841 و برای هم‌زدن سیستم حاوی مبادله‌کننده در دمای ثابت از دستگاه تکاننده‌ی حمام‌دار<sup>(۱۱)</sup> شرکت این‌فورس مدل Aquatron و CH-401 استفاده شد. تفکیک ذرات جامد از محلول به کمک سانتریفوژ بکمن<sup>(۱۲)</sup> مدل J-21C انجام شد.



## جدول ۱- ساخت ترکیب TiWP

| کد نمونه | غلظت واکنش‌گرها (mol.lit <sup>-1</sup> ) | نسبت ترکیب تنگستوفسفریک اسید به تیتانیم کلرید | pH نهایی | رنگ ظاهری ترکیب | ظرفیت تبادل یون (meq.g <sup>-1</sup> ) |
|----------|--|---|----------|-----------------|--|
| TiWP (1) | ۰٫۱                                      | ۱:۱   | ۰٫۹۰     | شیری رنگ        | ۶٫۸۵                                   |
| TiWP (2) | ۰٫۰۵                                     | ۱:۱   | ۰٫۹۸     | شیری رنگ        | ۶٫۸۵                                   |
| TiWP (3) | ۰٫۰۵                                     | ۲:۱   | ۱٫۰      | شیری رنگ        | ۷٫۰                                    |
| TiWP (4) | ۰٫۰۵                                     | ۱:۲   | ۱٫۲۰     | شیری رنگ        | ۶٫۶                                    |



شکل ۱- تجهیزات به کار رفته برای تهیه دانه‌های کامپوزیت.

مقداری از مبادله‌کننده‌ی خیس پس از تزریق، در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک شده و دوباره وزن شد. مشخص گردید حدود ۸۵ درصد وزن مبادله‌کننده‌ی خیس را آب تشکیل می‌دهد. در نتیجه در آزمایش‌های بعدی به ویژه در جداسازی‌ها عمل تصحیح انجام شد.

ظرفیت تبادل یونی برای هیبرید ساخته شده به روش ذیل اندازه‌گیری شد و برای نسبت ۱:۱ مقدار  $6.5 \text{ meq g}^{-1}$  و برای ۲:۱ مقدار  $7 \text{ meq g}^{-1}$  به دست آمد.

## ۲-۴ اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی

انتخاب نمونه‌ی مناسب براساس اندازه‌گیری ظرفیت تبادل یونی نمونه‌ها انجام شد. برای این منظور از روش پیوسته و از ستونی به قطر داخلی ۰٫۸ سانتی‌متر استفاده شد [۱۶ و ۱۷].

پس از مسدود کردن خروجی هر کدام از ستون‌ها با پشم شیشه مقدار ۰٫۵ گرم از هر کدام از مبادله‌کننده‌های معدنی تهیه شده به همراه مقداری آب مقطر (به منظور جلوگیری از ورود هوا) به داخل ستون ریخته شده و آهنگ خروجی ستون روی ۰٫۳ میلی‌لیتر در دقیقه تنظیم گردید. پس از خالی کردن آب مقطر، مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول پتاسیم کلرید یک مولار از بالای ستون وارد و محلول خروجی در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری جمع‌آوری

## ۲-۳ روش تهیه هیبرید آلی- معدنی

## ۱-۳-۲ روش ساخت

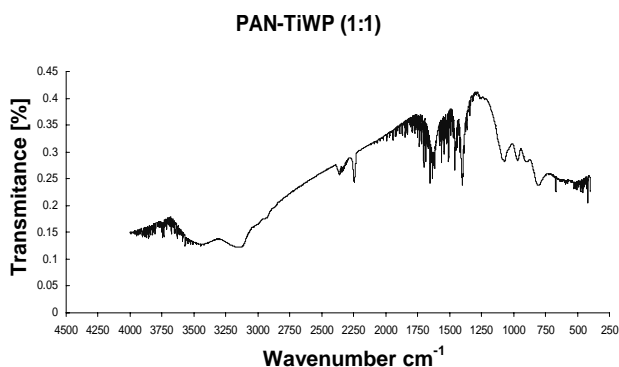
برای تهیه هیبرید آلی- معدنی نخست بایستی مبادله‌کننده معدنی تیتانیم‌تنگستوفسفات [Ti(IV)WP] را طبق جدول ۱ تولید کرد [۱۳، ۱۴ و ۱۵]، با محاسبه‌ی ظرفیت تبادل کاتیونی از بین این مبادله‌کننده‌ها دو نمونه‌ی مناسب با نسبت‌های ۱:۱ و ۲:۱ انتخاب شدند. به مقدار یک گرم از مبادله‌کننده (TiWP) های ساخته شده، پس از به طور کامل پودر شدن مقدار ۲ میلی‌لیتر دی‌متیل سولفو کسید (DMSO) اضافه شد. آن‌گاه، به مخلوط حاصل حدود ۴ درصد وزنی از سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) افزوده شد. هم‌زمان در ظرف دیگری ۰٫۷ گرم پلی‌اکریلونیتریل (PAN) در ۸ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل سولفو کسید حل شد تا یک محلول گران‌رو حاصل شود (نسبت TiWP به PAN به ۱ به ۰٫۷ می‌باشد). باید دقت کرد که اضافه کردن PAN به دی‌متیل سولفو کسید باید خیلی آرام و به تدریج انجام گیرد. سپس محتوای دو ظرف به یک‌دیگر اضافه شد و حدود دو ساعت روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت تا محلول همگنی به دست آید.

## ۲-۳-۲ روش تهیه دانه‌های کامپوزیت

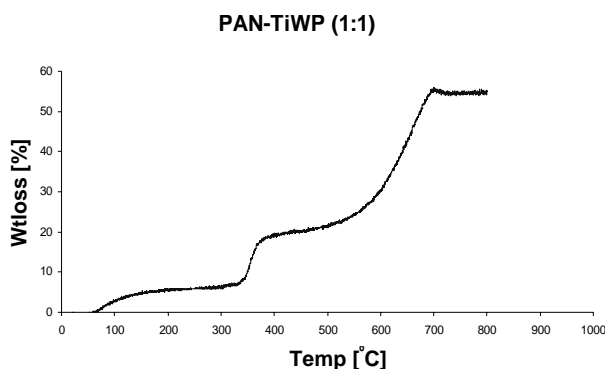
محلول تهیه شده، به منظور کاهش کشش سطحی، به وسیله‌ی نازلی به داخل بشر حاوی آب مقطر و سدیم دودسیل سولفات که روی هم‌زن مغناطیسی قرار داشت تزریق شد. شکل ۱ تجهیزات به کار رفته برای تهیه این دانه‌ها را نشان می‌دهد.

از نقطه نظر استحکام مکانیکی دانه‌های هیبرید تولید شده، نسبت PAN به مبادله‌کننده (میزان گران‌روی محلول)، تغییرات دما و ... و برای یکنواخت بودن دانه‌ها، سرعت تزریق نمونه، تغییر فشار هوا، اندازه‌ی سوزن نازل و ... باید مورد بررسی قرار گیرد.

پس از آزمایش با نسبت‌های مختلف، سرعت تزریق در دمای محیط و با نسبت تیتانیم‌تنگستوفسفات به پلی‌اکریلونیتریل ۱۰ به ۰٫۳، ۷ میلی‌لیتر در دقیقه تعیین گردید. با تزریق دانه‌ها به داخل آب مقطر و هم‌زدن به مدت یک شبانه‌روز حلال دی‌متیل سولفو کسید از بافت آن خارج و مولکول‌های آب جای‌گزین آن گردید. برای اطمینان از خروج کامل حلال آب مقطر حاوی نمونه‌ها چندین بار عوض شده و در نهایت مبادله‌کننده در داخل آب نگه‌داری شد.



شکل ۲- طیف IR نمونه PAN-TiWP.



شکل ۳- گرمانگاره‌ی PAN-TiWP.

## ۲-۹ مطالعه‌ی میزان تخلخل با استفاده از میکروسکوپ روبشی الکترونی

اساس روش بر تابش الکترون از یک منبع الکترونی قوی به سطح نمونه و بررسی الکترون‌های بازتابیده شده از سطح نمونه، با یک میدان مغناطیسی قوی تقویت شده متکی است. تصویر حاصل از این الکترون‌ها از روی صفحه فلورئوسان نمایش داده می‌شود که در این حالت، با استفاده از یک دوربین عکاسی از نمونه تصویر ثابت گرفته می‌شود. بعد از خشک کردن نمونه و ایجاد برش در آن به منظور مشاهده‌ی قسمت‌های مرکزی کامپوزیت، سطح نمونه جهت برقراری اتصال الکتریکی بین نمونه و پایه با لایه‌ی نازکی از طلا یا آلیاژ طلا پوشیده شده و تصویربرداری از نمونه انجام گرفت [۱۷].

## ۲-۱۰ تجزیه عنصری مبادله‌کننده

از دستگاه تجزیه CHNSO برای تعیین نسبت تشکیل‌دهنده‌ی آلی به جزء معدنی در مبادله‌کننده‌ها استفاده شد. درصد عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد موجود در کامپوزیت به وسیله‌ی این دستگاه اندازه‌گیری شد. اساس کار دستگاه بر اصول

و با محلول ۰/۱ نرمال پتاسیم هیدروکسید (KOH) عیارسنجی شد. بدین ترتیب که محتوای بالن به بشری که روی هم‌زن مغناطیسی قرار داشت، انتقال داده شد. پس از قرار دادن pH متر در داخل بشر منحنی تغییرات pH برحسب تغییرات حجم پتاسیم هیدروکسید رسم شد و از روی نقطه‌ی هم‌ارز ظرفیت تبادل کاتیونی به دست آمد (جدول ۱).

ظرفیت تبدالی از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید

$$IEC = C \cdot V / m \text{ (meq / gr)} \quad (1)$$

که در آن، C و V، به ترتیب، غلظت و حجم مصرفی محلول سدیم هیدروکسید و m وزن مبادله‌کننده می‌باشد.

## ۲-۵ بررسی پایداری شیمیایی

پایداری شیمیایی مبادله‌کننده‌ی ساخته شده در اسیدهای قوی از قبیل  $H_2SO_4$ ،  $HNO_3$  و HCl و در بازهای قوی چون NaOH و KOH و هم‌چنین در حلال‌های آلی مانند بنزن و استن مورد بررسی قرار گرفت [۱۶]. به این ترتیب که مقدار مشخصی از مبادله‌کننده در حلال‌های فوق ریخته شده و پس از یک شبانه‌روز تغییرات فیزیکی آن بررسی گردید.

## ۲-۶ طیف مادون قرمز (IR)

طیف‌های IR نمونه‌های مختلف در حالت پروتونه با استفاده از روش استاندارد دیسک KBr به دست آمدند. برای آماده‌سازی، مقدار ۰/۱ گرم از ماده‌ی موردنظر کاملاً خرد شده و با ۰/۵ گرم از نمک KBr مخلوط گردید. از مخلوط حاصل، تحت فشار، قرص شفافی به قطر تقریبی ۰/۵ سانتی‌متر تهیه شد. سپس طیف مادون قرمز نمونه‌ها در ناحیه‌ی طیفی ۲۰۰ تا  $4500 \text{ cm}^{-1}$  تهیه گردید. نمونه‌ای از این طیف‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است.

## ۲-۷ مطالعات تجزیه گرمایی

برای بررسی تغییراتی که در اثر افزایش دما در ساختار مبادله‌کننده‌ها روی می‌دهد از تجزیه‌ی گرما گرانی سنجی<sup>(۱۳)</sup> استفاده شد. نمونه‌ای از گرمانگاره‌های حاصل در شکل ۳ نموده شده است.

## ۲-۸ مطالعات پراش پرتو ایکس

پرتو ایکس نوعی از امواج الکترومغناطیسی با طول موج حدود  $10^{-2}$  تا  $10^{-1}$  آنگستروم است که در بلورشناسی و عکس‌برداری از اعضای داخلی بدن و از درون اشیای جامد و به عنوان یکی از روش‌های تست غیرمخرب در تشخیص نقص‌های موجود در اشیای ساخته شده و هم‌چنین تشخیص ساختار ماده جامد کاربرد دارد.



اندازه‌گیری pH محلول‌ها در قبل و بعد از عمل هم‌زنی مقدار یکسانی را به دست داد.

$K_d$  از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید

$$K_d = (I-F/F) \times (V/M) \quad (\text{ml/gr}) \quad (2)$$

که در آن I و F، به ترتیب، غلظت گونه‌ی موردنظر، در قبل و بعد از تبادل در فاز محلول، V حجم آن برحسب میلی‌لیتر و M وزن جاذب برحسب گرم می‌باشد.

#### ۲-۱۱-۲ تعیین ضرایب توزیع برای عناصر پرتوزا

#### ۲-۱۱-۲-۱ شرایط تهیه‌ی نمونه برای فعال‌سازی

بسته به مقدار سطح مقطع مؤثر فعال‌سازی، مقدار مشخص و معینی از نمک عناصر موردنظر برای تهیه ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۰۵ مولار وزن شده و داخل ظروف پلی‌اتیلنی استوانه‌ای شکل کوچک ریخته شد. درب این ظروف با استفاده از هویه‌ی برقی پلمپ گردید، سپس این ظروف داخل ظروف پلی‌اتیلنی بزرگ‌تر قرار گرفته و درب آن‌ها نیز با استفاده از هویه‌ی برقی کاملاً بسته و پلمپ شد. سپس این مجموعه در قوطی‌های آلومینیومی مخصوص قرار گرفته و درب آن‌ها به خوبی بسته شده و برای اطمینان از بسته بودن کامل درب آن‌ها، ظروف داخل بشری حاوی آب قرار گرفته و در صورت عدم مشاهده حباب، ظروف جهت فعال‌سازی به راکتور منتقل شدند. نمونه‌ها در قلب راکتور و به مدت ۱۵ دقیقه پرتو دهی شدند. ظروف حاوی نمونه‌های پرتو دیده در داخل محفظه‌ی گلاوباکس باز شده و ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۰۵ مولار رادیونوکلیدهای تولید شده تهیه شد.

#### ۲-۱۱-۲-۲ روش تعیین ضرایب توزیع

در این جا نیز از روش ناپیوسته برای اندازه‌گیری  $K_d$  استفاده شد. برای محاسبه‌ی ضریب توزیع، مقدار ۰/۱ گرم از مبادله‌کننده‌ی خشک پس از توزین در داخل ظرف پلی‌اتیلنی ریخته شد. سپس ۰/۲۵ میلی‌لیتر از محلول کاتیون ۰/۰۰۵ مولار رادیونوکلید به داخل ظرف پلی‌اتیلنی ریخته شده و ۹/۷۵ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید. ظروف پلی‌اتیلنی پس از محکم کردن درب‌شان به مدت ۱۸ ساعت درون تکاننده‌ی حمام‌دار در دمای ثابت ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و با تندی ۲۰۰ rpm قرار داده شدند. سپس محتوی ظرف با کاغذ صافی باند آبی صاف شده و

احتراق کاتالیستی در دمای بالا (۹۵۰ تا ۱۳۵۰) درجه‌ی سانتی‌گراد، استوار است و کاتالیست مورد استفاده معمولاً تنگستن اکسید می‌باشد.

برای انجام تجزیه، گازهای ( $\text{SO}_x$  و  $\text{NO}_x$ ،  $\text{N}_2$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{S}$ ) حاصل از احتراق نمونه در درون کوره برای عاری شدن از گازهای آلوده (هالوژن‌ها) و هم‌چنین تبدیل اکسیدهای نیتروژن به  $\text{N}_2$  و اکسیدهای گوگرد به  $\text{SO}_2$  از برج احیا که از جنس مس می‌باشد می‌گذرند. پس از آن ترکیبات آزاد شده از نمونه به کمک ستون‌های جذبی از هم تفکیک شده و به نوبت و با تغییر دما از ستون جدا می‌شوند و برای تشخیص به سمت آشکارساز هدایت گرمایی می‌روند. گاز حامل در این دستگاه گاز هلیم می‌باشد. نتایج حاصل از تجزیه‌ی عنصری مبادله‌کننده در جدول ۲ داده شده‌اند.

#### ۲-۱۱-۲ تعیین ضرایب توزیع

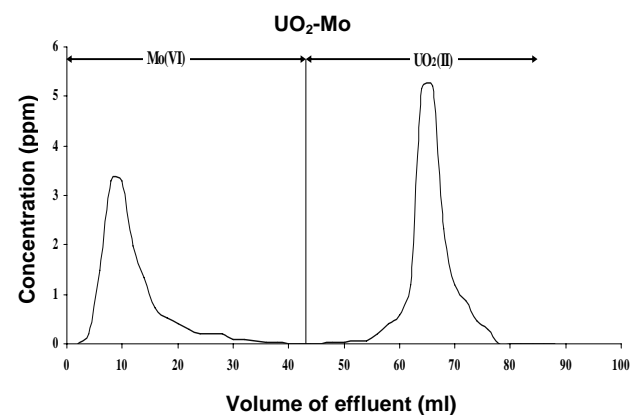
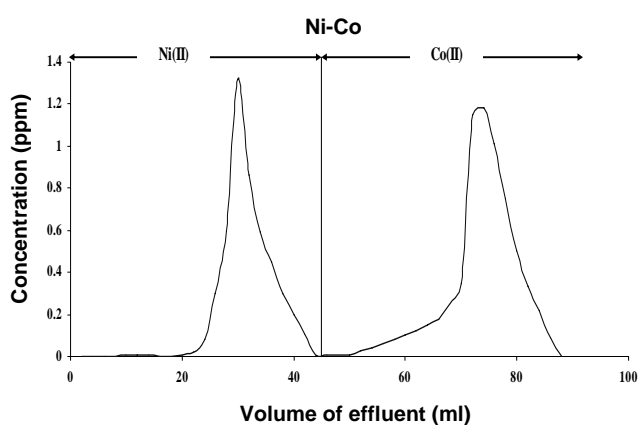
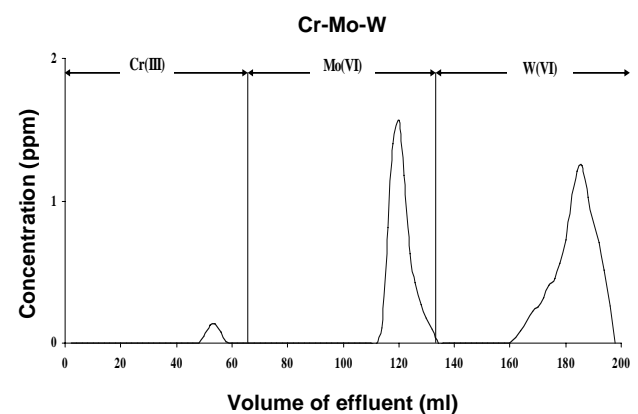
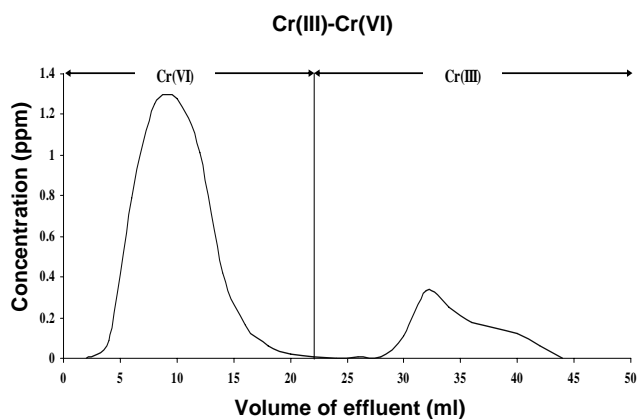
ضریب توزیع، میزان تمایل مبادله‌کننده به یک یون خاص و هم‌چنین میزان گزینش‌پذیری مبادله‌کننده نسبت به یک یون در حضور سایر یون‌های مزاحم را نشان می‌دهد. برای اطمینان از صحت مقایسه‌ی نتایج ضرایب توزیع مبادله‌کننده‌های مختلف، کلیه‌ی شرایط آزمایش ثابت در نظر گرفته شده‌اند [۱۶ و ۱۷].

#### ۲-۱۱-۲-۱ تعیین ضرایب توزیع برای یون‌های فلزی

برای محاسبه‌ی ضریب توزیع از روش ناپیوسته استفاده شد. در این روش ۰/۱ گرم از مبادله‌کننده‌ی خشک پس از توزین به یک ظرف پلی‌اتیلنی منتقل و به آن ۰/۲۵ میلی‌لیتر از محلول  $10^{-4} \times 1/25$  مولار عنصر مورد نظر اضافه گردید. پس از محکم کردن درب ظروف، ظروف درون تکان‌دهنده‌ی حمام‌دار (حاوی آب) با دمای ثابت  $25^\circ\text{C}$  و به مدت ۱۸ ساعت با تندی ۲۰۰ rpm قرار گرفتند تا محلول هم‌زده شود. سپس محلول صاف شده و غلظت محلول زیر صافی، قبل و بعد از تبادل با دستگاه طیف‌سنج پلاسمای جفت شده القایی (ICP) و یا جذب اتمی (AAS) اندازه‌گیری شد. برای تهیه‌ی محلول شاهد، ۰/۲۵ میلی‌لیتر از محلول عنصر مورد نظر بعد از اضافه کردن نیتریک اسید، به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد.

#### جدول ۲- نتایج تجزیه‌ی CHNSO مبادله‌کننده.

| مبادله‌کننده یونی | N (%) | C (%) | S (%) | H (%) |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| TiWP-PAN (1:1)    | ۱۱/۸۷ | ۳۱/۰۴ | ۰/۲۵  | ۲/۶   |
| TiWP-PAN (2:1)    | ۱۲/۷۶ | ۳۳/۳۵ | ۰/۲۷  | ۳/۳۸  |



شکل ۴- منحنی‌های تفکیک کاتیون‌ها.

۵ میلی‌لیتر از محلول زیرصافی به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شده و به ظرف پلی‌اتیلنی منتقل شد. برای تهیه‌ی محلول شاهد نیز ۰٫۲۵ میلی‌لیتر از محلول کاتیون فعال شده به حجم رسانده شده و به ظرف پلی‌اتیلنی منتقل گردید.

برای سنجش پرتوزایی نمونه‌های تهیه شده از دستگاه طیف‌سنج گاما و بتا استفاده شد. برای بررسی میزان جذب رادیونوکلیدها بر روی مبادله‌کننده‌های سنتز شده، طبق رابطه زیر، در فرمول  $K_d$  به جای غلظت از فعالیت پرتوزایی رادیونوکلید استفاده شد.

$$K_d = I \cdot F / F \times V / M \quad (\text{ml / gr}) \quad (3)$$

که در آن، I و F فعالیت، رادیونوکلید، به ترتیب، در قبل و بعد از تبادل، V حجم کل معادل و M وزن مبادله‌کننده است.

#### ۱۲-۲ بررسی امکان جداسازی کاتیون‌ها به وسیله‌ی مبادله‌کننده‌ها

ابتدا ستون کروماتوگرافی با قطر داخلی ۰٫۸ سانتی‌متر انتخاب شد و خروجی آن با پشم شیشه مسدود گردید. سپس ۰٫۵ گرم از مبادله‌کننده با آب مقطر به گونه‌ای درون ستون ریخته شد که فضای خالی مابین ذرات کمینه باشد. سرعت محلول خروجی روی ۰٫۳ میلی‌لیتر در دقیقه تنظیم گردید. آن گاه ۰٫۵ میلی‌لیتر از محلول هر کدام از کاتیون‌های انتخاب شده با غلظت ۰٫۰۰۵ مول در لیتر برداشته شده و با آب مقطر به حجم ۴ میلی‌لیتر رسانده شده و وارد ستون گردید. بعد از زمان ماند ۱۰ دقیقه در ستون، از ستون خارج شده و در دو بالن ژوژه با حجم ۲۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری و بعد از اضافه کردن ۰٫۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ به حجم رسانده شد. عمل شویس ستون ابتدا با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به عنوان اولین شوینده که خروجی آن در ۱۰ ظرف جمع‌آوری شد، و سپس با ۲۰ میلی‌لیتر کلریدریک اسید ۰٫۱ مولار صورت گرفت که محلول خروجی آن نیز در ۱۰ ظرف جمع‌آوری و بعد از افزایش نیتریک اسید غلیظ به حجم رسانده شد. برای تعیین غلظت محلول از روش جذب اتمی استفاده گردید. منحنی‌های تفکیک کاتیون‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است.



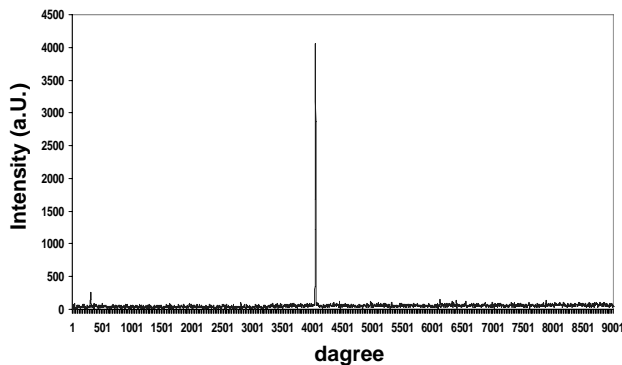
دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مربوط به تشکیل اکسیدهای فلزی است.

### ۳-۴ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

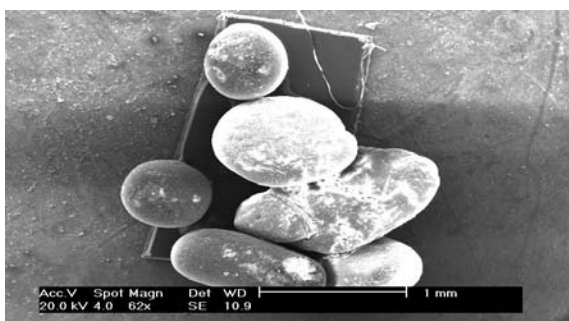
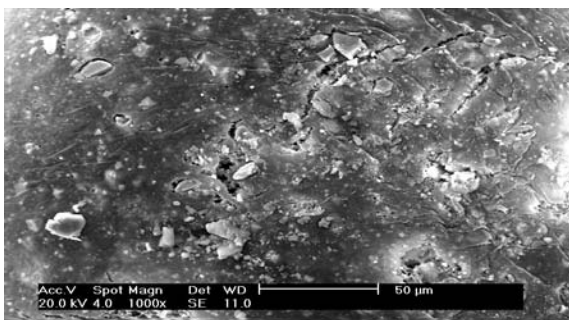
الگوی پراش پرتو ایکس برای مبادله‌کننده‌ی TiWP-PAN (شکل ۵) نشان می‌دهد که مبادله‌کننده‌ی مذکور دارای ساختار بلوری است [۲۰].

### ۳-۵ بررسی تخلخل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود ساختار درونی هیبرید آل‌ی معدنی پر از کانال‌های دوکی شکل است و مبادله‌کننده‌ی معدنی TiWP کاملاً در بافت PAN قرار دارد. مطابق شکل ۶، عدم یکنواختی در ساختار و تخلخل بالای کامپوزیت و سطح تماس زیاد آن باعث افزایش جذب می‌شود.



شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس برای هیبرید PAN-Ti (IV)WP.



شکل ۶- تصاویر SEM ترکیب PAN-Ti (IV)WP.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱ بررسی پایداری شیمیایی

مبادله‌کننده‌های تولید شده، در آب و در محیط‌های اسیدی و بازی رقیق پایداری بسیار بالایی دارند اما در محیط‌های اسیدی غلیظ و در بازهای قوی به تدریج و به میزان جزئی حل می‌شوند.

### ۳-۲ طیف IR

با توجه به طیف‌های IR ارایه شده در شکل ۲ به نتایج زیر می‌رسیم [۱۸].

- قله‌ی واقع در ناحیه‌ی ۳۲۰۰ تا  $3400\text{cm}^{-1}$  مربوط به مولکول‌های آب آزاد درون شبکه‌ای و گروه‌های هیدروکسیل است.
- قله‌ی تیز در  $2250\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های CN موجود در ماده آل‌ی (PAN) می‌باشد.
- قله‌ی تیز مشاهده شده در  $1650\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب آزاد موجود در نمونه‌ها می‌باشد.
- قله‌ی تیز در  $1380\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های هیدروکسیل مبادله‌کننده است.
- نوارهای جذبی پهن در  $1000\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های مختلف یون‌های فسفات می‌باشد.
- قله‌ی واقع در  $400\text{cm}^{-1}$  به پیوند فلز-تیتانیم با اکسیژن در ساختار مبادله‌کننده مربوط است.

### ۳-۳ مطالعات گرم‌انگاری سنجی

مطابق شکل ۳ افزایش دما تغییراتی را در ساختار مبادله‌کننده‌ها موجب می‌شود [۱۹].

در گرم‌انگاری نشان داده شده در شکل ۳ کاهش وزن تا دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مربوط به از دست دادن مولکول‌های آب خارجی می‌باشد. کاهش وزن با شیب ملایم از ۱۰۰ تا ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مربوط به تراکم گروه‌های هیدروکسیل و از دست دادن آن‌ها می‌باشد که این کاهش از ویژگی‌های طبیعی مبادله‌کننده‌های یونی معدنی است.

کاهش وزن با جهش کوچک در ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در مبادله‌کننده‌های معدنی مربوط به خروج آب ساختاری و در مورد هیبریدهای آل‌ی-معدنی نیز مربوط به خروج آب ساختاری و تجزیه و تخریب جزء آل‌ی (PAN) می‌باشد. کاهش وزن با جهش کوچک در ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در مبادله‌کننده‌های معدنی مربوط به خروج آب ساختاری می‌باشد. کاهش وزن در



| عنصر/ ترکیب  | مبادله‌کننده‌ی یونی هیبرید آلی- معدنی | $K_d$ |
|--------------|---------------------------------------|-------|
| Cr (III)     | TiWP-PAN (1:1)                        | ۲۸۰۰  |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | ۱۰۶۰  |
| $CrO_4^{-2}$ | TiWP-PAN (1:1)                        | N.A   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | ۱۰    |
| Pb(II)       | TiWP-PAN (1:1)                        | ۳۲۵۰  |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | ۲۷۷۱  |
| Ni(II)       | TiWP-PAN (1:1)                        | ۱۱۵   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | ۱۹۵   |
| U(II)        | TiWP-PAN (1:1)                        | T.A   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | T.A   |
| Fe(III)      | TiWP-PAN (1:1)                        | T.A   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | T.A   |
| Th(III)      | TiWP-PAN (1:1)                        | T.A   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | T.A   |
| $wO_4^{-2}$  | TiWP-PAN (1:1)                        | ۷۰    |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | ۱۹۳   |
| Zr(II)       | TiWP-PAN (1:1)                        | ۴۰۹   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | ۶۸۰   |
| Hf(II)       | TiWP-PAN (1:1)                        | ۲۲۴   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | ۵۸۰   |
| Sn(II)       | TiWP-PAN (1:1)                        | ۲۹۴   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | ۵۳۵   |
| $^{60}Co$    | TiWP-PAN (1:1)                        | T.A   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | T.A   |
| $^{137}Cs$   | TiWP-PAN (1:1)                        | ۱۴۱۰۰ |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | ۱۸۹۱۵ |
| $^{86}Rb$    | TiWP-PAN (1:1)                        | ۶۲۰۰  |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | ۶۰۴۰  |
| $^{147}Nd$   | TiWP-PAN (1:1)                        | N.A   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | N.A   |
| $^{99}Mo$    | TiWP-PAN (1:1)                        | N.A   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | N.A   |
| $^{140}La$   | TiWP-PAN (1:1)                        | ۷۱۴   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | ۳۲۴   |
| $^{153}Sm$   | TiWP-PAN (1:1)                        | N.A   |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | N.A   |
| $^{165}Dy$   | TiWP-PAN (1:1)                        | ۷۱    |
|              | TiWP-PAN (2:1)                        | ۹۳    |

از تجزیه عنصری هیبرید آلی- معدنی (جدول ۲) برمی آید که حدود ۴۵ درصد آن ماده‌ی آلی و ۵۵ درصد بقیه مبادله‌کننده معدنی TiWP است که با نسبت انتخاب شده برای تولید هیبرید هم‌خوانی دارد.

### ۳-۷ بحث و بررسی مقادیر ضرایب توزیع

مقادیر  $K_d$  در جدول ۳ داده شده‌اند. به منظور بررسی قابلیت‌های جداسازی مبادله‌کننده‌های ساخته شده اقدام به اندازه‌گیری ضرایب توزیع بسیاری از یون‌های فلزی بر روی این مبادله‌کننده‌ها گردید.

جذب یون‌های  $UO_2^{2+}$  و  $Co(II)$ ،  $Th(III)$ ،  $Fe(III)$  بر روی مبادله‌کننده‌ی TiWP تقریباً کامل بوده و یون‌هایی مانند  $La(III)$ ،  $Cr(III)$ ،  $Pb(II)$ ،  $Cs(I)$  و  $Rb(II)$  از میزان جذب بالایی برخوردار می‌باشند. بقیه‌ی یون‌های فلزی انتخاب شده دارای میزان جذب متوسط و پایین هستند.

در کل می‌توان گفت که علاوه بر نقش زیست محیطی، این مبادله‌کننده‌ها می‌توانند برای جداسازی یک رشته از عناصر از عناصر دیگر به کار روند.

### ۳-۸ جداسازی

با استفاده از نتایج جدول ۳ و با تکیه بر قابلیت مبادله‌کننده‌ی هیبرید آلی- معدنی، جداسازی مخلوط‌های مختلفی از یون‌ها مورد تحقیق و بررسی قرار گرفتند. جدول ۴ نتایج جداسازی‌های انجام شده را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر بالا و پایین  $K_d$  برای یون‌های فلزی و رادیونوکلیدها موفق به سه جداسازی دو جزئی و یک جداسازی سه‌جزئی با استفاده از هیبرید آلی- معدنی PAN-TiWP به روش ستونی شدیم.

منحنی‌های جداسازی در شکل ۴ نشان داده شده‌اند.

### جدول ۴- نتایج جداسازی یون‌های فلزی و رادیونوکلیدها.

| جداسازی مخلوط فلزات                  | مبادله‌کننده‌ی یونی |
|--------------------------------------|---------------------|
| Cr(III) - $CrO_4^{-2}$               | TiWP-PAN (1:1)      |
| Ni(II) - Co(II)                      | TiWP-PAN (1:1)      |
| $UO_2^{2+}$ - $MoO_4^{-2}$           | TiWP-PAN (2:1)      |
| Cr(III) - $WO_4^{-2}$ - $MoO_4^{-2}$ | TiWP-PAN (2:1)      |



**References:**

1. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, "Guide to the safe handling of radioactive waste at nuclear power plants," Technical Reports Series, No. 198, IAEA, VIENNA (1980).
2. R.A. Leonard, C. Conner, M.W. Liberatore, J. Sedlet, S.B. Aase, G.F. Vandegrift, L.H. Delmau, P.V. Bonnesen, B.A. Moyer, Sep. Sci. Technol, 36, 743-766 (2001).
3. F. Helfferich, Ion exchange, McGraw-Hill Co. Inc. N.Y (1962).
4. R.W. Grimshaw and C.E. Harland, "Ion exchange: Introduction to theory and practice," The Chemical Society, London (1975).
5. R. KUNIN, "Elements of Ion exchange," Reinhold Pub. Co, N.Y (1960).
6. B. Tremillon, Le role et l' utilisation de la complexation dans les applications des resines échangeuses d' ions," Z. Anal. Chem, 236, 472-498 (1968).
7. C.B. Amphlett, "Inorganic Ion exchangers," Elsevier Pub. Co, N.Y (1964).
8. V. Kourim, O. Vojtech, At. Energy Rev, 12, 215-273 (1974).
9. F. Sebesta, J. John, A. Mort, K. Stamberg, SAN95-2729 (1995).
10. "Waste management and disposal," Report of INFCE Working Group 7 Published by IAEA, VIENNA (1980).
11. "Nuclear power waste Technology," Sponsored by the ASME Nuclear Engineering Division.
12. "Radioactive waste management," Proceedings of an International Conference, Seattle, 16-20 May 1983, Vol. 2, IAEA, Vienna (1984).
13. Zia Mahmood Siddiqi, Deepak Pathania, Journal of Chromatography A, 987, 147-158 (2003).
14. C. Ferragina, P. Cafarelle, A. De Stefanis, R.D. Rocco, P. Glannoccaro, Mater. Res. Bull. 36 (2001) (1799).

**۴- نتیجه‌گیری**

در این کار تحقیقاتی، از روش تبادل یونی برای آمایش پسماندهای هسته‌ای استفاده شد.

به علت مقاومت بالای مبادله‌کننده‌های معدنی در برابر تابش و در دماهای بالا نسبت به رزین‌های آلی، در این تحقیق از مبادله‌کننده‌های معدنی بهره گرفته شد.

یکی از عواملی که کاربرد مبادله‌کننده‌های معدنی را محدود ساخته است پایداری مکانیکی کم این مواد می‌باشد. در این پژوهش با ساخت هیبرید آلی-معدنی و تهیه‌ی آن به صورت دانه‌ای تا حدودی این مشکل برطرف شد.

مطالعه‌ی ضرایب توزیع رادیونوکلیدهای مختلف بر روی مبادله‌کننده‌های هیبرید آلی-معدنی نشان‌گر قابلیت بالای آن‌ها در جذب برخی از رادیونوکلیدها می‌باشد.

در این مطالعه با استفاده از مقادیر  $K_d$ های یون‌های عناصر مختلف بر روی مبادله‌کننده‌ی هیبرید آلی-معدنی TiWP-PAN، جداسازی‌های مختلفی مورد تحقیق قرار گرفت که می‌توان به جداسازی مخلوط یون‌های  $Cr(III)-CrO_4^{2-}$ ، مخلوط یون‌های  $Ni(II)-Co(II)$ ، مخلوط یون‌های  $UO_2^{2+}(II)-MoO_4^{2-}$  و مخلوط یون‌های  $Cr(III)-WO_4^{2-}-MoO_4^{2-}$  اشاره کرد.

**پی‌نوشت‌ها:**

- ۱- Ortec
- ۲- High Purity Germanium
- ۳- Liquid Scintillator
- ۴- Perkin Elmer
- ۵- Varian
- ۶- Rheometric
- ۷- Dupont
- ۸- Bruker
- ۹- Elementar Vario
- ۱۰- Schott
- ۱۱- Water Bath Rotary Shaker
- ۱۲- Bechman
- ۱۳- Thermal Gravimetric Analysis (TGA)



- 15.M. Qureshi, N. Zehra, S.A. Nabi, V. Kumar, *Talanta* 20, 609 (1973).
- 16.H. Sepehrian, R. Yavari, M. Ghannadi Maragheh1, S.W. Husain, *Radiochim. Acta* 96, 105-109 (2008).
- 17.H. Sepehrian, M. Ghannadi-Maragheh, S. Waqif-Husain, R. Yavari, A.R. Khanchi, "Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry," Vol. 275, No. 1, 145–153 (2008).
- 18.L.A. Kovaleva, M.A. Fodotov, V.A. Grigoriev, C.L. Hill, *Inorg. Chem.* 39, 3828 (2000).
- 19.H. Yamazaki, Y. Inou, N. Kikuchi, H. Kurihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 6, 566 (1991).
- 20.H. Sepehrian, A.R. Khanchi, M.K. Rofouei, S. Waqif, "Husain Journal of the Iranian Chemical Society," Vol. 3, No. 3, September, 253-257 (2006).