

بررسی استخراج و جداسازی توریم با استفاده از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی

محمد رضائی*، محمد رضا پورجاوید

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، یک روش ساده با عنوان میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برای استخراج توریم توسعه داده شد. در این روش استخراجی، از استون به عنوان حلال پخش کننده و از کلروبنزن به عنوان حلال استخراج کننده استفاده شده است. استخراج و جداسازی توریم با استفاده از عامل شلاته کننده cyanex272 در محیط اسیدی انجام شد. برخی از پارامترهای مؤثر بر استخراج توریم مانند نوع و حجم حلال‌های استخراج کننده و پخش کننده، غلظت لیگاند و نوع و غلظت اسید مورد مطالعه و بهینه‌سازی قرار گرفته است. در شرایط بهینه، گستره خطی خوبی در بازه ۱-۵۰۰۰ میکروگرم در لیتر با ضریب همبستگی $r^2 > 0.997$ دیده شد. حد تشخیص برابر 0.3 میکروگرم بر لیتر به دست آمد. تکرارپذیری برای ۵ تکرار در سطح غلظتی ۲۰ میکروگرم بر لیتر به صورت انحراف استاندارد نسبی برابر با $6/5\%$ به دست آمد و راندمان استخراج 78% به دست آمد.

واژگان کلیدی: توریم، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، جداسازی، لیچ لیکور آنومالی ۲ ساغند.

KEYWORDS: Thorium, Dispersive liquid-liquid Microextraction, Separation, Leach liquor anomaly II Saghand.

مقدمه

سنگ معدن آلانیت^۳ دارای ذخیره 0.1 الی 2% توریم می‌باشد. بزرگ‌ترین ذخایر توریم در استرالیا، هند، امریکا، نروژ، کانادا و کشورهای همچون آفریقای جنوبی و برزیل وجود دارند. در بین همه کشورهای جهان، بیش‌ترین و بزرگ‌ترین فعالیت توریمی به عنوان یک منبع انرژی هسته‌ای در هند دیده می‌شود که دو واحد کاکراپار-۱ و ۲- با 500 کیلوگرم توریم بارگیری می‌شوند. کاکراپار-۱ نخستین راکتور هسته‌ای در جهان بود که به جای استفاده از اورانیوم فقیر شده، از توریم استفاده کرد [۳]. از جمله سایر کاربردهای توریم

توریم یکی از مهم‌ترین منابع انرژی آینده به حساب می‌آید. توریم از طریق بمباران نوترونی به اورانیوم-۲۳۳ تبدیل می‌شود که یک سوخت بارور برای راکتورهای هسته‌ای، به ویژه برای راکتورهای با دمای بالا به حساب می‌آید [۱،۲]. نخستین منبع توریم در جهان سنگ معدن مونازیت^۱ است که از عنصرهای خاک‌های نادر و توریم فسفات تشکیل شده است. مونازیت دارای ذخیره $2/5\%$ توریم می‌باشد. سنگ‌های معدنی کمیاب مانند توریانیت^۲ که دارای مقادیر بالایی از توریم (12%) هستند، مورد توجه زیادی قرار دارند.

*عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: mrezaee@aeoi.org.ir

(۱) Monazite

(۳) Allanite

(۲) Thorianite

می‌توان به ساخت توری‌های گازی چراغ‌ها، لوله‌های الکتریکی، جوشکاری و ذوب، سرامیک‌ها و بوته‌های ذوب اشاره کرد [۴]. به منظور استفاده از توریم در صنایع هسته‌ای لازم است تا خالص‌سازی دقیقی بر روی آن صورت بگیرد، این خالص‌سازی به شکل صنعتی به وسیله استخراج حلالی، تبادل یون یا رسوب‌دهی شیمیایی مستقیم انجام می‌گیرد. استخراج با حلال یکی از بهترین روش‌ها برای استخراج و جداسازی و تولید سوخت هسته‌ای توریم و بازفراوری آن است که منجر به تولید توریم اکسید با خلوص بالا می‌شود [۵]. یکی از مهم‌ترین فرایندهای استخراج صنعتی توریم، فرایند "تورکس"^۱ است که در آن، از حلال آلی تری‌بوتیل فسفات در کروم برای استخراج توریم از محلول آبی نیتریک اسید استفاده می‌شود [۶]. بیس (۲، ۴، ۴-تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید (سیانکس ۲۷۲) که یک استخراج کننده تجاری است، به عنوان استخراج کننده تکی یا در مخلوط‌های هم افزا^۲ در آمایش پسماندهای پرتوزا کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است [۷، ۸]. مانسیگ و همکاران رفتار استخراجی توریم از محیط‌های آبی نیترات به وسیله استخراج کننده‌های تجاری سیانکس ۲۷۲، سیانکس ۳۰۱ و سیانکس ۳۰۲ در بنزن را مورد مطالعه و مقایسه قرار داده‌اند [۹]. تانگ و همکاران [۱۰]، استخراج توریم با استفاده از استخراج کننده Cyanex 272، Cyanex 923 و استخراج کننده‌های ارگانو فسفریک اسید از محلول‌های سولفات سنتتیک را بررسی نمودند. فاکتور جداسازی سریم/توریم با افزودن فسفریک اسید به Cyanex 923 به طور چشمگیری افزایش پیدا کرده است. در کسر مولی ۷۰٪ Cyanex 923 در سامانه Cyanex 923 و فسفریک اسید P507 فاکتور جداسازی ۳۶/۸ به دست آمد. لی و همکاران [۱۱]، توریم موجود در محلول لیچینگ سولفوریک اسیدی کانی بستنازیت را با استفاده از روش استخراج حلالی بازیابی نمودند که توریم با استفاده از یک استخراج کننده آمین نوع اول، N1923، استخراج شد. خلوص فراورده اکسید توریم بازیابی شده از فاز آلی بالای ۹۹٪ بود. جداسازی عنصرهای نادر خاکی توسط استخراج حلالی و با استفاده از P507^۳ انجام گرفت. رییس و همکاران [۱۲]، توریم موجود در محیط‌های سولفات را توسط استخراج کننده‌های آمینی نوع اول و دوم مورد بررسی قرار دادند و شستشوی توریم توسط محلول ۲۵ درصدی نیتریک اسید انجام گرفت. وانگ و همکاران [۱۳]، استخراج توریم توسط استخراج کننده ۲- اتیل هگزیل استر (HEH [EHP]) در کرومیزین در محیط‌های اسید سولفوریک را مورد بررسی قرار دادند.

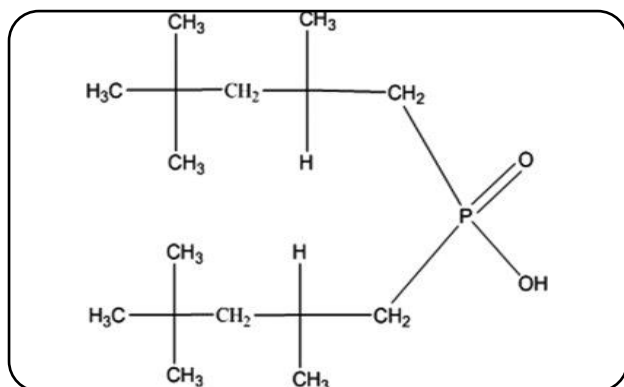
سازوکار استخراج با استفاده از روش آنالیز شیب تعیین شد. در بررسی‌های دیگر، استخراج توریم از محیط‌های نیتراته توسط استخراج کننده TBP مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴-۱۶]. امینه دیدی و همکاران [۱۷]، از ترکیب هم افزایی TBP با اسیدهای چرب مانند اولئیک، پالمیک و لوریک اسید برای استخراج توریم از محیط‌های نیتراته استفاده نمودند. اسیدهای چرب به عنوان عامل شلاته کننده برای استخراج توریم با استفاده از روش استخراج مایع-مایع مورد استفاده قرار گرفتند. سینتیک استخراج با استفاده از اسیدهای چرب لوریک و اولئیک بیش تر از اسید چرب پالمیک بود. برای استخراج بیشینه توریم غلظت لوریک اسید نباید بیش تر از ۰/۰۲ مولار باشد. علی و همکاران [۱۸]، استخراج توریم از محلول نیتراته به دست آمده از لیچینگ نیتریک اسیدی موناژیت توسط استخراج کننده Aliquat 336 را مورد بررسی قرار دادند. استخراج با سامانه استخراج با جریان مخالف با استفاده از مخلوط کننده-ته‌نشین کننده و با استفاده از استخراج گر Aliquat 336 در کرومیزین انجام شد. در مدت زمان ۲ ساعت بازده استخراج ۸۰٪ به دست آمد. سابوت و لوک [۱۹]، استخراج توریم از محلول‌های کلریدی با اسیدیته کم‌تر از ۲ نرمال را توسط استخراج کننده‌های ارگانو فسفر مانند تری- n- بوتیل فسفات (TBP)، تری ایزوبوتیل فسفات (TIBP)، دی بوتیل بوتیل فسفات (DBBP)، دی ۲- اتیل هگزیل فسفات (DEHEHP) و تری اکتیل فسفین اکساید (TOPO) را گزارش نمودند. توریم برای انسان سمی بوده و ترکیب‌های آن‌ها بالقوه سرطان‌زا هستند و می‌تواند منجر به آسیب به گره‌های لنفاوی، ریه‌ها و استخوان‌ها شوند. به دلیل پایین بودن غلظت این عنصر، در نمونه‌های طبیعی و نیز پیچیده بودن بافت اکثر نمونه‌ها، روش‌های گوناگونی برای پیش‌تغلیظ توریم استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به استخراج با فاز جامد، استخراج مایع-مایع، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر اساس انجماد قطره شناور و میکرواستخراج مایع-مایع همگن به کمک فلوتاسیون اشاره نمود [۲۰-۲۳]. میکرواستخراج مایع-مایع پخشی^۴ در سال ۲۰۰۶ میلادی توسط اسدی و همکاران ابداع شد [۲۴]. در روش DLLME دو جزء حلال آلی استخراج کننده و حلال آلی پخش کننده به گونه‌ای با هم مخلوط می‌شوند که حلال آلی استخراج کننده به صورت قطره‌های بسیار ریز، درون محلول آبی نمونه پخش شود. اثر پخش حلال استخراج کننده، سطح تماس نمونه و حلال استخراج کننده به میزان بسیار زیادی در مقایسه با استخراج مایع-مایع معمولی افزایش می‌یابد و این امر باعث می‌شود که زمان لازم برای به تعادل

(۱) Thorex

(۳) 2-Ethylhexyl phosphinic acid 2-ethylhexylester (P₅₀₇)

(۲) Synergistic

(۶) Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME)



شکل ۱ - ساختار Cyanex 272

دستگاهها

از دستگاه اسپکترومتری نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی^۱ مدل اپتیم ۲۰۰۰ ساخت شرکت پرکین المر برای اندازه‌گیری نشر محلول‌ها استفاده شد. از ترازو ساخت کمپانی Mettler آمریکا استفاده شد. دستگاه pH متر مدل ۸۲۷ ساخت شرکت Metrohm (سوئیس) استفاده شد. دستگاه سانتیفریوژ مدل 1020D ساخت شرکت Centurion انگلستان، که قابلیت سانتیفریوژ تا ۶۰۰۰ دور بر دقیقه را دارد، استفاده شد. سرنگ‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ میکرولیتری ساخت کمپانی SGE استرالیا و Hamilton آمریکا استفاده شد.

فرایند استخراج

۱۰ میلی‌لیتر محلول نمونه اسیدی هیدروکلریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار دارای ۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر از توریم در لوله آزمایش قرارداده شد. سپس ۶۰ میکرولیتر از واکنش‌گر cyanex 272^۲ (شکل ۱) با غلظت ۳۰ درصد وزنی-حجمی (در ۱- پروپانل) افزوده شد. (یون فلزی در محلول با عامل شلاته‌کننده تشکیل کمپلکس (Th A_n (m-n) HA) می‌دهد). سپس توسط یک سرنگ، یک میلی‌لیتر از استون (حلال پخش‌کننده) دارای ۱۱۰ میکرولیتر از کلروبنزن (حلال استخراج‌کننده) به داخل محلول نمونه تزریق شد. با انجام این عمل حالت کدروی در داخل لوله آزمایش تشکیل شد. آن‌گاه مخلوط به مدت ۵ دقیقه و با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتیفریوژ شد تا قطره‌های ریز کلروبنزن در ته لوله آزمایش جمع‌آوری شود. پس از انجام عمل سانتیفریوژ، با کمک حمام آب، حلال تبخیر و باقی‌مانده در ۲ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار حل و با دستگاه ICP-OES آنالیز شد.

رسیدن گونه استخراج شونده (که یا به طور کلی آب‌گریز است و یا به کمک فرایندهای کمپلکس کردن و یا مشتق‌سازی آب‌گریز شده است) بین آب و حلال استخراج‌کننده کاهش یابد و به حد ثابته برسد. در سال‌های اخیر، پس از ابداع روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، کارهای بسیار زیادی در زمینه گسترش و بهینه‌سازی شرایط روش‌های بالا برای استخراج و جداسازی و اندازه‌گیری مقدارهای بسیار کم ترکیب‌های گوناگون گزارش شده است [۲۹-۲۵]. در این پژوهش، روش DLLME برای استخراج و جداسازی توریم توسعه داده شد. به منظور به دست آوردن راندمان استخراج بالا، پارامترهای گوناگون اثرگذار مانند نوع و حجم حلال‌های استخراج‌کننده و پخش‌کننده، غلظت لیگاند و نوع و غلظت اسید مورد ارزیابی قرار گرفتند و بهینه شدند. روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی در مقایسه با روش معمول استخراج حلالی مایع-مایع برای استخراج و جداسازی توریم در فراوری سنگ معدن دارای برتری‌هایی مانند سادگی، ارزان بودن، راندمان استخراجی بالا، زمان استخراج کوتاه، مصرف کم حلال‌های آلی سمی و گران و سازگار بودن محیط‌زیست می‌باشد. همچنین با استفاده از عامل کمپلکس‌کننده جدید که برای اولین بار ارائه شده است، می‌توان به آبریزی و گزینش‌پذیری کافی برای استخراج توریم به درون حلال استخراج‌کننده خنثی دست یافت.

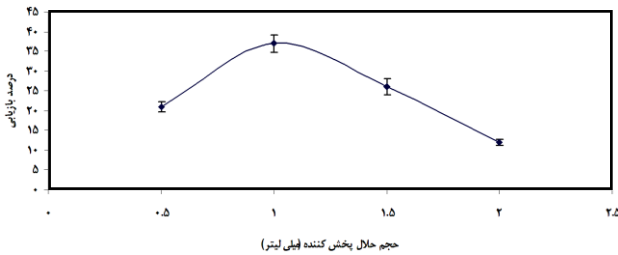
بخش تجربی

مواد شیمیایی و معرف‌ها

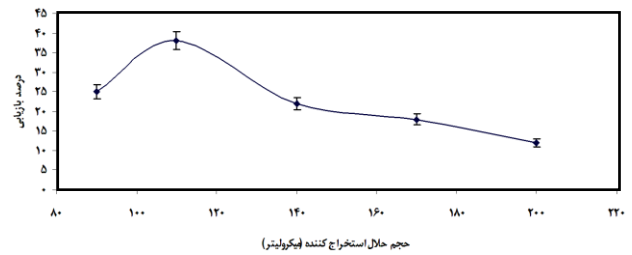
نمک‌های توریم $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و اورانیوم $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ از شرکت مرک خریداری شدند. محلول استاندارد توریم با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در آب مقطر تهیه شد (استاندارد اولیه). استاندارد از توریم با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با رقیق‌سازی استاندارد اولیه با آب دو بار تقطیر تهیه شد (استاندارد ثانویه). متانول، اتانول، استون و استونیتریل به عنوان حلال‌های پخش‌کننده و تتراکلرواتیلن، کلروبنزن، تتراکلرید کربن و کلروفرم به عنوان حلال‌های استخراج‌کننده همگی با خلوص تجزیه‌ای بالا از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. cyanex 272 با درجه خلوص بالا به عنوان عامل شلاته‌کننده از شرکت مرک تهیه شد. نمک‌های $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ از شرکت مرک خریداری شدند.

(۱) Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry

(۲) [bis (2,4,4- trimethylpentyl) phosphinic acid] (Cyanex 272, HA)



شکل ۳ - اثر حجم حلال پخش کننده بر کارایی استخراج



شکل ۲ - اثر حجم حلال استخراج کننده بر کارایی استخراج

نتیجه‌ها و بحث

تأثیر نوع حلال استخراج کننده و پخش کننده

آبی و آلی داشته باشد. در نتیجه از حلال‌های متانول، اتانول، استون و استونیتریل استفاده شد. برای این منظور ۱ میلی‌لیتر از هر کدام از حلال‌های پخش کننده حاوی ۱۱۰ میکرولیتر از کلروبنزن مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر راندمان استخراج (%) در حضور استون، استونیتریل، متانول و اتانول به ترتیب برابر ۳۷، ۳۵، ۳۴ و ۳۶ می‌باشند. بر طبق نتیجه‌های به دست آمده، راندمان استخراج (%) با تغییر نوع حلال پخش کننده به صورت جزئی تغییر می‌کند. بنابراین استون به خاطر سمیت و هزینه کم‌تر به عنوان حلال پخش کننده انتخاب شد.

تأثیر حجم حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده

برای بررسی اثر حجم کلروبنزن بر روی کارایی استخراج، حجم‌های گوناگونی از آن (۹۰، ۱۱۰، ۱۴۰، ۱۷۰ و ۲۰۰ میکرولیتر) به ۱ میلی‌لیتر استون افزوده شد و سایر شرایط استخراج ثابت نگه داشته شد. با افزایش حجم کلروبنزن از ۹۰ تا ۱۱۰ میکرولیتر، راندمان استخراج افزایش پیدا می‌کند. اما با افزایش حجم آن از ۱۱۰ تا ۲۰۰ میکرولیتر، راندمان استخراج کاهش پیدا می‌کند که به علت اثر رقیق سازی می‌باشد (شکل ۲). در نتیجه ۱۱۰ میکرولیتر از کلروبنزن به عنوان حجم بهینه انتخاب شد.

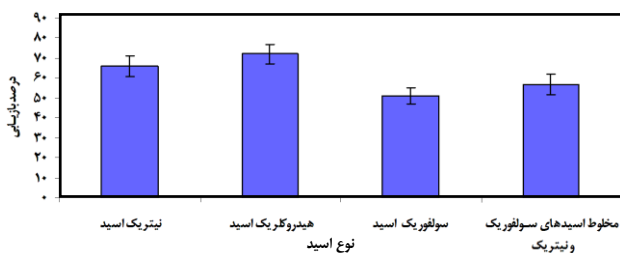
برای بررسی اثر حجم حلال پخش کننده، مقادیر گوناگونی از کلروبنزن بر حسب میکرولیتر (۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۲ و ۱۳۴) به ترتیب به مقادیر گوناگونی استون بر حسب میلی‌لیتر (۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲) اضافه شد تا حجم فاز جمع‌آوری ثابت باقی بماند. با افزایش حجم استون تا ۱ میلی‌لیتر راندمان استخراج افزایش می‌یابد و سپس با کاهش روبه رو می‌شود (شکل ۳). به نظر می‌رسد که در هنگام استفاده از مقادیر کمی استون فاز شیری رنگ به طور کامل تشکیل نمی‌شود در نتیجه راندمان استخراج کاهش می‌یابد. از سوی دیگر در حجم‌های بالاتر از ۱ میلی‌لیتر، حلالیت کمپلکس در آب افزایش یافته و در نتیجه راندمان کاهش می‌یابد [۲۵-۲۹]. با توجه به مطالب گفته شده، حجم ۱ میلی‌لیتر از استون به عنوان حجم بهینه حلال پخش کننده انتخاب شد.

دانسیته حلال استخراج کننده باید بیش‌تر از آب باشد و حلالیت آن در آب کم باشد و قابلیت استخراج کمپلکس تشکیل شده را داشته باشد [۲۶، ۲۵]. چهار حلال استخراج کننده شامل تتراکلرواتیلن، کلروبنزن، تتراکلرید کربن و کلروفرم برای استخراج توریم مورد بررسی قرار گرفتند. ۱۰ میلی‌لیتر محلول نمونه اسیدی نیتریک اسید با غلظت ۰/۵ مولار حاوی ۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر از توریم در لوله آزمایش قرار داده شد. سپس ۳۰ میکرولیتر از cyanex 272 با غلظت ۲۰ درصد وزنی-حجمی به آن افزوده شد. آنگاه ۱ میلی‌لیتر از استون حاوی حجم‌های ۱۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰ و ۱۱۰ میکرولیتر به ترتیب از تتراکلرید کربن، کلروفرم، تتراکلرواتیلن و کلروبنزن به محلول نمونه تزریق شد. پس از انجام عمل سانتریفوژ، حلال‌ها تبخیر و باقی‌مانده‌ها در ۲ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۰/۵ مولار حل شدند و با دستگاه ICP-OES آنالیز شدند. راندمان استخراج (ER) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد [۲۴]:

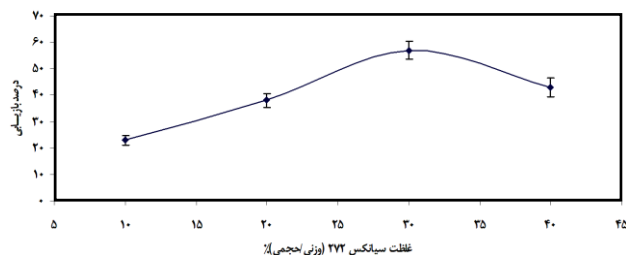
$$ER(\%) = \frac{C_{se\ dimented} \times V_{se\ dimented}}{C_0 \times V_{sample}} \times 100 \quad (1)$$

که $C_{sedimented}$ غلظت آنالیت استخراج شده در فاز ته نشین شده و C_0 غلظت اولیه آنالیت در نمونه و $V_{sedimented}$ حجم فاز ته نشین شده و V_{sample} حجم نمونه می‌باشند. غلظت آنالیت استخراج شده در فاز ته نشین شده از یک منحنی برسنجی تزریق مستقیم مناسب به دست می‌آید.

مقادیر راندمان استخراج (%) برای تتراکلرید کربن، کلروفرم، کلروبنزن و کربن تتراکلرواتیلن به ترتیب برابر ۱۱، ۲۸، ۳۶ و ۱۶ می‌باشند. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که کلروبنزن دارای راندمان استخراج بالاتری نسبت به بقیه می‌باشد که به نظر می‌رسد حلالیت کمپلکس تشکیل شده در کلروبنزن نسبت به بقیه حلال‌ها بیش‌تر است. بنابراین، کلروبنزن به عنوان حلال استخراج کننده انتخاب شد. حلال پخش کننده باید امتزاج پذیری مناسبی را با هر دو فاز



شکل ۴ - اثر نوع اسید بر کارایی استخراج



شکل ۳ - اثر غلظت cyanex 272 بر کارایی استخراج

تأثیر غلظت Cyanex 272

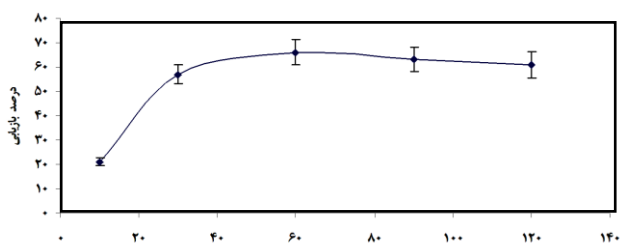
به منظور بررسی اثر غلظت cyanex 272 بر روی کارایی استخراج، غلظت‌های گوناگون از آن (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی-حجمی) مورد ارزیابی قرار گرفته و سایر شرایط استخراج ثابت نگه داشته شد. با افزایش غلظت لیگاند تا ۳۰ درصد وزنی-حجمی به علت به دست آوردن بیشترین مقدار کمپلکس، مقدار راندمان استخراج افزایش پیدا می‌کند (شکل ۳). کاهش در استخراج cyanex 272 در غلظت‌های بالاتر از ۳۰ درصد وزنی-حجمی از cyanex 272 ممکن است به استخراج آزاد مربوط شود که به آسانی حجم کم حلال استخراج‌کننده را اشباع می‌کند. بنابراین غلظت ۳۰ درصد وزنی-حجمی به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

تأثیر نوع اسید

اسیدهای گوناگون شامل نیتریک اسید، هییدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و مخلوط سولفوریک اسید و نیتریک اسید با نسبت حجمی ۱:۱ برای استخراج توریم مورد استفاده قرار گرفتند. ۱۰ میلی‌لیتر محلول‌های نمونه در لوله آزمایش قرار داده شده و اسیدیته محلول‌ها با استفاده از اسیدهای مذکور در غلظت ۰/۵ مولار تنظیم شد و سایر شرایط استخراج ثابت نگه داشته شد. نتیجه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. با استفاده از سولفوریک اسید به عنوان محیط اسیدی مقادیر کم راندمان استخراج به دست آمد. ولی با استفاده از هییدروکلریک اسید در مقایسه با نیتریک اسید مقدارهای بهتر راندمان استخراج به دست می‌آید. که دلیل آن این است که توانایی کمپلکس تشکیل شده توریم با یون‌های مورد مطالعه به صورت زیر کاهش می‌یابد [۳۰، ۳۱]: سولفات < نیترات < کلرید، بنابراین، هییدروکلریک اسید به عنوان اسید مناسب برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

تأثیر حجم لیگاند Cyanex 272 با غلظت ۳۰٪ وزنی-حجمی

به منظور بررسی تأثیر حجم cyanex 272 با غلظت ۳۰٪ وزنی-حجمی بر روی استخراج توریم، حجم‌های گوناگون از آن (۱۰، ۲۰، ۳۰٪

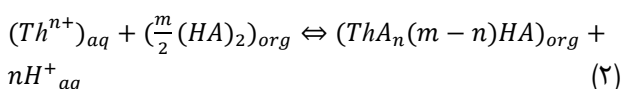


شکل ۵ - اثر حجم cyanex 272 بر کارایی استخراج

۶۰٪، ۹۰٪ و ۱۲۰٪ میکرولیتر) مورد استفاده قرار گرفته و سایر شرایط آزمایش ثابت نگه داشته شد. نتیجه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش حجم لیگاند تا ۶۰ میکرولیتر مقدار راندمان استخراج افزایش یافته، ولی در حجم‌های بالاتر از آن، مقدار راندمان استخراج تغییر محسوسی پیدا نکرده است. به نظر می‌رسد مقدار ۶۰ میکرولیتر از لیگاند برای کامل شدن تشکیل کمپلکس بین توریم و لیگاند کافی است. بنابراین، ۶۰ میکرولیتر از لیگاند cyanex 272 با غلظت ۳۰ درصد وزنی-حجمی به عنوان حجم بهینه انتخاب شد.

تأثیر غلظت هییدروکلریک اسید

به منظور مطالعه اثر غلظت هییدروکلریک اسید بر روی راندمان استخراج توریم، غلظت‌های گوناگون اسید (۰/۱، ۰/۵، ۱، ۲، ۴ و ۶ مولار) مورد ارزیابی قرار گرفته و سایر شرایط استخراج ثابت نگه داشته شد. نتیجه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، با افزایش غلظت اسید تا ۰/۱ مولار مقدار راندمان استخراج افزایش پیدا می‌کند و پس از آن کاهش پیدا می‌کند که دلیل آن به شرح زیر می‌باشد: با توجه به معادله تشکیل کمپلکس توریم با لیگاند [۳۲] در محیط اسیدی، با افزایش اسیدیته محیط استخراج طبق معادله زیر، تعادل به سمت چپ متمایل شده و استخراج به تدریج مقدارش کمتر می‌شود.

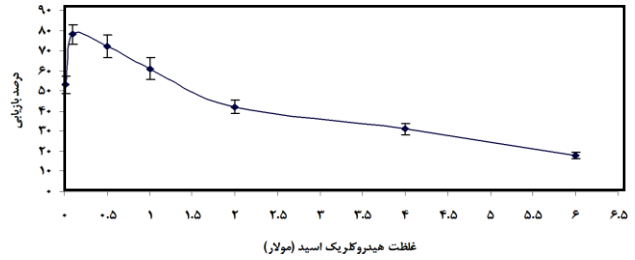


جدول ۱ - اثر یون‌های خارجی بر کارایی استخراج توریم در غلظت ۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر از محلول

مزاحم	نسبت غلظت یون‌های مزاحم ^۱ به یون توریم	راندمان (%)
Ca ²⁺	۱۰۰۰	۱۰۰
Mg ²⁺	۱۰۰۰	۹۹
Ba ²⁺	۱۰۰۰	۱۰۰
K ⁺	۲۰۰۰	۱۰۲
Zn ²⁺	۲۰۰	۹۷
Na ⁺	۲۰۰۰	۱۰۵
Cd ²⁺	۲۰۰	۹۸
Mn ²⁺	۲۰۰	۹۶
Pb ²⁺	۲۰۰	۹۵
Hg ²⁺	۲۰۰	۹۸
Co ²⁺	۲۰۰	۹۶
Cr ³⁺	۲۰۰	۹۷
Al ³⁺	۲۰۰	۹۸
Cu ²⁺	۲۰۰	۹۷
Fe ³⁺	۲۰۰	۹۵
La ³⁺	۵۰	۹۴
Ce ³⁺	۵۰	۹۵

^۱ واحد غلظت یون‌های مزاحم بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است.

به طور کمی استخراج شده و لاتنانیدها به صورت چشمگیری در فاز آبی باقی می‌مانند. همچنین برای جداسازی اورانیوم از محلول ۰/۵ مولار سولفوریک اسید برای استریپینگ فاز آلی استفاده می‌شود [۱۲]. سرانجام کارایی روش بر روی محلول استخراجی نمونه آنومالی ۲ ساعت به کار برده شد که راندمان ۷۸ درصدی برای استخراج توریم با استفاده از روش پیشنهادی به دست آمد. جدول ۲ روش پیشنهادی را با سایر روش‌ها مقایسه می‌کند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که زمان استخراج در روش DLLME در مقایسه با روش‌های SPE [۲۰] و LLE [۲۱] خیلی کوتاه می‌باشد و مصرف حلال‌های آلی سمی و گران نیز کم‌تر می‌باشد. بازه خطی و حد تشخیص روش پیشنهادی بدون استفاده از آشکارساز حساس اسپکترومتری جرمی قابل مقایسه با سایر روش‌ها می‌باشد. همچنین با استفاده از عامل کمپلکس کننده نوین که برای اولین بار ارائه شده است، می‌توان به آب‌گریزی و گزینش‌پذیری کافی برای استخراج توریم به درون حلال استخراج کننده خنثی دست یافت. با استفاده از لیگاندهای Aliquat 336 [۲۲] و (2-thenoyl)-3,3,3-trifluoroacetone reagent (TTA)



شکل ۶ - اثر غلظت کلریدریک اسید بر کارایی استخراج

بنابراین، غلظت ۰/۱ مولار از اسید به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

تعیین ارقام شایستگی روش و بررسی اثر مزاحمت یون‌های خارجی

منحنی برسنجی در شرایط بهینه استخراج و در بازه غلظتی بین ۱ تا ۵۰۰۰ میکروگرم بر لیتر برای توریم به دست آمد. ضریب همبستگی (r^2) بیشتر از ۰/۹۹۷ مشاهده شد. برای به دست آوردن تکرار پذیری روش، ۵ مرتبه استخراج در شرایط بهینه و در سطح غلظتی ۲۰ میکروگرم در لیتر از توریم انجام شد و انحراف استاندارد نسبی^۱ برابر ۶/۵٪ به دست آمد. برای به دست آوردن حد تشخیص، استخراج در شرایط بهینه در شاهد برای ۴ بار تکرار شد و از روش معادله $LOD=3S_b/m$ محاسبه شد که S_b انحراف استاندارد غلظت شاهد و m شیب منحنی برسنجی می‌باشد و برابر ۰/۳ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. برای مطالعه مزاحمت کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در محلول، مقادیر معینی از نمک یون‌های مورد بررسی افزوده شد تا غلظت یون مزاحم در حد مورد نظر تنظیم شود. تحت شرایط بهینه استخراج انجام پذیرفت و نتیجه‌های استخراج با نتیجه‌های مربوط به عدم حضور یون مزاحم مقایسه شد که در جدول ۱ خلاصه شده است. انحرافی در حد $\pm 10\%$ در میزان استخراج به عنوان معیاری برای شناخته شدن یک گونه به عنوان مزاحم در نظر گرفته شد. در موردهایی که مزاحمت یک یون مشاهده شد، با پایین آوردن غلظت یون مزاحم، بیش‌ترین غلظتی از آن که استخراج کمی گونه‌ها را میسر می‌سازد، به دست آمد.

توسعه روش DLLME برای استخراج توریم از محلول نمونه واقعی

سرانجام، به منظور ارزیابی کارایی روش در نمونه‌های حقیقی، محلول نمونه دارای لاتنانیم (III) و سرییم (III) به غلظت ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر و اورانیوم (VI) و توریم (IV) به غلظت ۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد و فرایند استخراج همانند مرحله پیش در شرایط بهینه انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها نشان داد اورانیوم و توریم

(۱) Relative standard deviation (RSD)

جدول ۲ - مقایسه روش DLLME با سایر روش‌ها برای استخراج توریم

روش‌های استخراج	انحراف استاندارد نسبی (%)	بازه خطی (میکروگرم بر لیتر)	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	زمان استخراج (دقیقه)	مرجع
SPE-ICP-MS	۴/۵	-	۶/۳ (نانوگرم بر لیتر)	۱۰	[۲۰]
LLE-ICP-OES	>۳	-	-	۲۰	[۲۱]
DLLME-SFO ^۱ -ICP-OES	۷/۴	۲۵۰-۱	۰/۲	چند ثانیه	[۲۲]
FA-HLLME ^۲ -ICP-MS	>۲	۴۰۰-۱ (نانوگرم بر لیتر)	۲/۶۲ (نانوگرم بر لیتر)	۱	[۲۳]
DLLME-ICP-OES	۶/۵	۵۰۰-۱	۰/۳	چند ثانیه	کار پیشنهادی

^۱Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop^۲Flotation assisted- homogeneous liquid-liquid microextraction

272 cyanex با غلظت ۳۰ درصد وزنی-حجمی، کارایی استخراج ۷۸ درصد برای توریم به دست آمد. در مقایسه با روش استخراج مایع-مایع برای استخراج توریم، روش پیشنهادی دارای برتری‌هایی مانند مصرف کم حلال‌های آلی سمی و گران، سادگی، زمان استخراج کوتاه و هزینه کم‌تر برخوردار می‌باشد. این روش، برای استخراج توریم از نمونه حقیقی محلول آنومالی ۲ ساغند توسعه داده شد و نتیجه‌های دلخواهی به دست آمد.

و dimethyl vinyl phosphonate (DMVPA) امکان تشکیل کمپلکس بین توریم و این لیگاندها در محیط بسیار اسیدی و در pH های بسیار پایین وجود ندارد. بنابراین، روش پیشنهادی در مقایسه با این روش‌ها دارای کارایی در نمونه‌های فراوری شده سنگ معدن توریم که محیطشان اسیدی می‌باشد، است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، روش جدید میکرواستخراج مایع-مایع پخش‌ی برای استخراج توریم توسعه داده شد. در شرایط بهینه در غلظت ۰/۱ مولار از هیدروکلریک اسید و حجم ۶۰ میکرولیتر از لیگاندها

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۱۵

مراجع

- [1] Anirudhan T.S., Rijith S., Tharun A.R., *Adsorptive Removal of Thorium (IV) from Aqueous Solutions using Poly(Methacrylic Acid)-Grafted Chitosan/Bentonite Composite Matrix: Process Design and Equilibrium Studies*, *Colloids surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **368**: 13-22 (2010).
- [2] Dekoussar, V., Dyck, G.R., Galperin, A., Ganguly, C., Todosow, M., Yamawaki, M., International Atomic Energy Agency, "Thorium Fuel Cycles: Potential Benefits and Challenges", Vienna, Australia 5-20 (2005).
- [3] Jayaram K., "Thorium-based Nuclear Fuel: Current Status and Perspectives", International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria, (1987).
- [4] Habashi F., "Textbook of Hydrometallurgy", Department of Mining and Metallurgy, Laval University, Quebec City, Canada 430-440 (1993).
- [5] Cathbert F.L., "Thorium Production Technology", National Lead Company of Ohio, United State of America, 104-120 (1958).
- [6] Habashi F., "Handbook of Extractive Hydrometallurgy", 1660-1665 (1997).
- [7] El-Dessouky S.I., El-Hefny N.E., Daoud J.A., Aly H.F., *Liquid-Liquid Extraction of Uranium, Neodymium and Chromium from Thiocyanate Medium by Cyanex 921*, *Arab. J. Nucl. Sci. Appl.*, **36**: 17-26 (2003).

- [8] Jensen M.P., Bond A.H., Influence of Aggregation on the Extraction of Trivalent Lanthanide and Actinide Cations by Purified Cyanex 272, Cyanex 301 and Cyanex 302, *Radiochim. Acta* **90**: 205-209 (2002).
- [9] Mansingh P.S., Chakravorty V., Dash K.C., Solvent Extraction of Thorium by Cyanex 272 Cyanex302 Cyanex301/PC-88A and their Binary Mixtures with TBP/DOSO from aq. HNO₃ and H₂SO₄ Media, *Radiochim. Acta*, **73**: 139-144 (1996).
- [10] Tong H., Wang Y., Liao W., Li D., Synergistic Extraction of Ce(IV) and Th(IV) with Mixtures of Cyanex 923 and Organophosphorus Acids in Sulfuric Acid Media, *Sep. Purif. Technol.* **118**: 487-491 (2013).
- [11] Li D., Zuo Y., Meng S., Separation of Thorium (IV) and Extracting Rare Earths from Sulfuric and Phosphoric Acid Solutions by Solvent Extraction Method, *J. Alloys Compd.*, **374**: 431-433 (2004).
- [12] Ritcey G.M., Lucas B.H., Co-Extraction and Separate Recovery of Uranium and Thorium from Acid Solution, *U.S. Patent 33835213* (1974).
- [13] Wang L., Yu Y., Huang X., Hu F., Dong J., Yan L., Long Z., Thermodynamics and Kinetics of Thorium Extraction from Sulfuric Acid Medium by HEH(EHP), *Hydrometallurgy*, **150**: 167-172 (2014).
- [14] Huet H., Process of Separation of Uranium and Thorium Starting from a Solution Containing These Two Elements, *U.S. Patent 3360346* (1967).
- [15] Bohlmann E.G., Ridge O., Separation of Thorium from Uranium by Extraction, *U.S. Patent 2897046* (1959).
- [16] Michaud S., Miguiditchian M., Deblonde G., Dinh B., Heres X., Andreoletti G., Modelling of Thorium Extraction by TBP, *Procedia Chem.*, **7**: 251-257 (2012).
- [17] Amine Didi M., Villemin D., Abderrahim O., Azzouz A., Liquid-Liquid Extraction of Thorium (IV) by Fatty Acids: A Comparative Study, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **299**: 1191-1198 (2014).
- [18] Ali A.M.I., El-Nadi Y.A., Daoud J.A., Aly H.F., Recovery of Thorium (IV) from Leached Monazite Solutions using Counter-Current Extraction, *Int. J. Miner. Process.*, **81**: 217-223 (2007).
- [19] Sabot J.L., Leveque A., Liquid-Liquid Extraction of Rare Earth/Uranium/Thorium Values, *U.S. Patent 4461748* (1984).
- [20] [1] Aydin F.A., Soylak M., Solid Phase Extraction and Preconcentration of Uranium (VI) and Thorium (IV) on Duolite XAD761 Prior to Their Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Determination, *Talanta*, **72**: 187-192 (2007).
- [21] Fujino O., Umetani S., Ueno E., Shigeta K., Matsuda T., Determination of Uranium and Thorium in Apatite Minerals by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Solvent Extraction Separation into Diisobutyl Ketone, *Anal. Chim. Acta* **420**: 65-71 (2000).
- [22] Rezaee M., Khalilian F., A Novel Method for the Determination of Trace Thorium by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction based on Solidification of Floating Organic Drop, *Quim. Nova* **39**: 167-171 (2016).

- [23] Veyseh S., Niazi A., Flotation-Assisted Homogeneous Liquid–Liquid Microextraction for Determination of Thorium in Water Samples by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry and Box–Behnken Design, *Sep. Sci. Technol.*, **52**: 1289-1297 (2017).
- [24] Rezaee M., Assadi Y., Milani Hosseini M.R., Aghae E., Ahmadi F., Berijani S., Determination of Organic Compounds in Water using Dispersive Liquid–Liquid Microextraction, *J. Chromatogr A*, **1116**: 1-9 (2006).
- [25] Rezaee M., Yamini Y., Shariati S., Esrafil A., Shamsipur M., Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Combined with High-Performance Liquid Chromatography–UV Detection as a Very Simple, Rapid and Sensitive Method for the Determination of Bisphenol A in Water Samples, *J. Chromatogr A*, **1216**: 1511-1514 (2009).
- [26] Rezaee M., Yamini Y., Faraji M., Evolution of Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Method, *J. Chromatogr A*, **1217**: 2342-2357 (2010).
- [27] Rezaee M., Yamini Y., Khanchi A., Faraji M., Saleh A., A Simple and Rapid New Dispersive Liquid–Liquid Microextraction based on Solidification of Floating Organic Drop Combined with Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry for Preconcentration and Determination of Aluminium in Water Samples, *J. Hazard. Mat.*, **178**: 766-770 (2010).
- [28] Yamini Y., Rezaee M., Khanchi A., Faraji M., Saleh A., Dispersive Liquid–Liquid Microextraction based on the Solidification of Floating Organic Drop Followed by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry as a Fast Technique for the Simultaneous Determination of Heavy Metals, *J. Chromatogr. A*, **1217**: 2358-2364 (2010).
- [29] Lopez M.G., Rodriguez I., Cela R., Development of a Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Method for Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers Determination in Water Samples, *J. Chromatogr. A*, **1166**: 9-15 (2007).
- [30] Zebroski E.L., Alter H.W., Heumann F.K., Thorium Complexes with Chloride, Fluoride, Nitrate, Phosphate and Sulfate, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**: 5646-5650 (1951).
- [31] Hyde E.K., “The Radiochemistry of Thorium. Lawrence Radiation Laboratory”, University of California, Berkeley, CA (1960).
- [32] Christian E., Yngve A., Josick C., Paul B., Studies on the Complexation Behavior of Thorium(IV). 1. Hydrolysis Equilibria, *J. Solution Chem.*, **29**: 63-86 (2000).