



## سنتر و بررسی خصوصیات تبادل‌ی سریوم اکسید هیدراته برای کاتیون‌های $^{90}\text{Sr}$ ، $^{140}\text{Ba}$ تعیین ضریب توزیع کاتیون‌های $^{152}\text{Eu}$ و $^{134}\text{Cs}$

عبدالرضا نیلچی<sup>۱\*</sup>، غلامرضا ابوالحسنلو<sup>۲</sup>، محمدرضا یافتیان<sup>۲</sup>، سمیه رسولی گرمارودی<sup>۱</sup>

۱- گروه پژوهشی شیمی، پژوهشگاه علوم هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۸۹۳، تهران - ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، صندوق پستی: ۳۱۳-۴۵۱۹۵، زنجان - ایران

**چکیده:** سریوم (IV) اکسید هیدراته از افزودن تدریجی محلول سولفات سریوم اشباع شده به محلول ۴ مولار آمونیاک در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و  $\text{pH}=12.5$  تهیه گردید. خواص ترکیب بدست آمده با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز و آنالیز ترموگراویمتری مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر تغییرات دما و  $\text{pH}$  در میزان جذب سطحی کاتیون‌های باریوم و استرانسیوم، همچنین ضریب توزیع کاتیون‌های سزیوم و یورپیم بر روی اکسید سریوم هیدراته در  $\text{pH}$  های مختلف مطالعه شد. بررسی مقادیر ضرایب توزیع نشان داد که با افزایش  $\text{pH}$  محلول، میزان جذب سطحی کاتیون‌های باریوم و استرانسیوم بر روی اکسید سریوم آبدار افزایش می‌یابد که دلیل آن خصلت آمفوتری این اکسید است.

**واژه‌های کلیدی:** مبادله‌کننده یونی معدنی، اکسید هیدراته، جذب سطحی، ضریب توزیع

## Synthesize and Investigation of Hydrous Cerium Oxide Exchange Properties for $^{140}\text{Ba}$ and $^{90}\text{Sr}$ Cations—Determination of Distribution Coefficient for $^{152}\text{Eu}$ and $^{134}\text{Cs}$ Cations

A. Nilchi<sup>1\*</sup>, G. Abolhasanloo<sup>2</sup>, M.R. Yaftian<sup>2</sup>, S. Rasouli Garmarodi<sup>1</sup>

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

2- Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanjan University, P.O.Box: 45195-313, Zanjan - Iran

**Abstract:** Hydrated cerium (IV) dioxide has been synthesized by adding excess cerium sulphate to 4M ammonia solution at  $25^{\circ}\text{C}$  and  $\text{pH}=12.5$  with constant stirring. The properties of the compound were investigated by means of infrared and thermogravimetric techniques. The effect of temperature and  $\text{pH}$  on the adsorption of Ba and Sr ions and also the distribution coefficients of Cs and Eu at various  $\text{pH}$  values on cerium (IV) dioxide were considered. The distribution coefficient results showed that with the increase of  $\text{pH}$  of the media, the amount of adsorption of Ba and Sr cations on the surface of cerium (IV) dioxide increases, and this is due to their amphoteric nature of this oxide.

**Keywords:** Inorganic Ion Exchanger, Hydrous Oxide, Adsorption, Distribution Coefficient

\*email: anilchi@aeoi.ac.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۸۵/۲/۲۲ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۶/۱۲/۱

## ۱- مقدمه

استفاده از رآکتورهای هسته‌ای برای تولید انرژی، مقادیر قابل توجهی پساب‌های رادیوآکتیو در بیشتر مراحل چرخه سوخت هسته‌ای تولید می‌کند. تفکیک ایزوتوپ‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است، لذا تکنیک‌های گوناگونی به منظور تفکیک رادیوایزوتوپ‌ها و محصولات ناشی از شکافت عناصر رادیوآکتیو در سیال خروجی رآکتورها بکار رفته است [۱ تا ۴]. تبادل یون یکی از این تکنیک‌های به کار رفته برای حذف عناصر سنگین موجود در این گونه از پساب‌ها می‌باشد، به گونه‌ای که در صورت نیاز امکان بازیافت مبادله‌کننده‌ها نیز میسر است. افزون بر این، نیاز به مقدار استوکیومتری از مبادله‌کننده نبوده و در شرایطی که غلظت آلوده‌کننده‌ها با زمان تغییر می‌کند مناسب‌تر است. اکسیدهای هیدراته، جامدهایی با سیستم اکسید-آب می‌باشند، بطوریکه مولکول‌های آب با گروه‌های هیدروکسید موجود در سطح ماده پیوند محکمی را برقرار کرده‌اند. این اکسیدها رفتار آمفوتریک دارند و pH محیط، عملکرد آنها را از نظر رفتار تبادل کاتیونی یا آنیونی کنترل می‌کند. این رفتار آمفوتریک به سطح ماده و بار نقطه صفر اکسید مربوط می‌باشد. ویژگی تبادل یون اکسیدهای هیدراته اولین بار توسط کراس مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت [۵]. این ترکیبات از مهمترین مبادله‌کننده‌های سنتزی معدنی محسوب می‌شوند که بدلیل سادگی شرایط سنتز، گزینش پذیری بالا، پایداری شیمیایی، پایداری در برابر حرارت و تابش رادیوآکتیو نسبت به سایر مبادله‌کننده‌های یونی نظر بسیاری از محققین رشته‌های گوناگون علوم را به خود جلب کرده‌اند [۶]. یکی از نمونه‌های اکسیدهای هیدراته که به روش‌های مختلفی قابل تهیه بوده و عملکردهای مختلفی از خود نشان می‌دهد سریم اکسید هیدراته است. این اکسید بعنوان کاتالیزور (در فرمول ترکیبات ذخیره‌کننده اکسیژن)، حذف NO<sub>x</sub>، جاذب‌های اشعه مادون قرمز، ساختار پیل‌های سوختی و مبادله‌کننده‌های یونی مورد استفاده قرار گرفته است [۷]. در سال ۱۹۹۰ پترو، بعضی از ویژگی‌های سطح و ساختار اکسید سریم را گزارش کرد. در سال ۱۹۹۲ دووتا رفتار این اکسید را نسبت به یون‌های <sup>125</sup>Sb، <sup>140</sup>Ba، <sup>115</sup>Cd مورد مطالعه قرار داد [۸]. در مطالعه حاضر بررسی رفتار تبادل یونی اکسید سریم و گزینش پذیری این مبادله‌کننده نسبت به کاتیون‌های باریوم، استرانسیوم، سزیوم و یورانیوم مورد نظر می‌باشد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و دستگاهها

#### ۲-۱-۱- مواد

نیتریک اسید، سریم (IV) سولفات، آمونیاک، سزیوم نترات، یورانیوم نترات که همه از شرکت مرک آلمان تهیه شده است.

#### ۲-۱-۲ دستگاهها

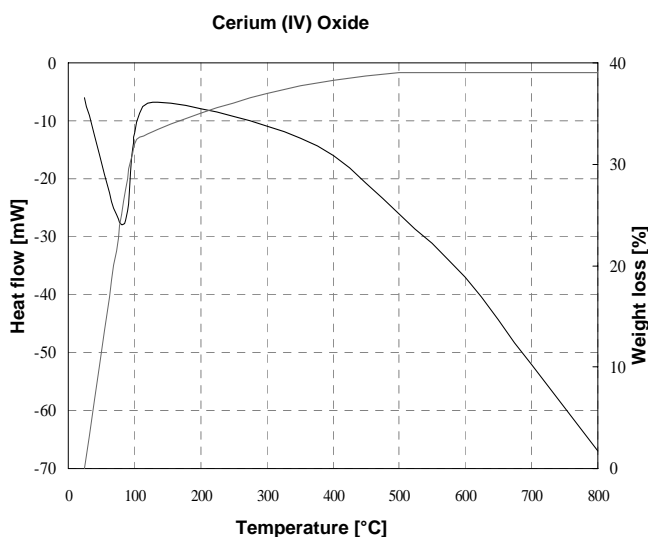
اسپکترومتر مادون قرمز مدل Perkin-Elmer 843، pH متر مدل GC-841 شرکت Schott، ترازوی مدل BP221S شرکت Sartorius، دستگاه تجزیه وزن‌سنجی حرارتی (TGA) مدل STA 1500 شرکت Rhometric scientific، دستگاه شش‌مارنده ذرات بتا-سنتیلاسیون ماسایک Quantulus TM 1220 Wallac و طیف‌سنج هسته‌ای گاما «GMX-15185-50Ortec» دستگاه‌های مورد استفاده در این طرح پژوهشی بودند.

#### ۲-۲ روش کار

سریم اکسید هیدراته با تهیه محلول اشیاعی از سولفات سریم و افزایش تدریجی آن به محلول ۴ مولار آمونیاک در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH=۱۲/۵ با همزدن در شرایط ثابت سنتز گردید.

برای شناسایی نمونه بدست آمده با استفاده از طیف‌سنجی جذبی مادون قرمز طیفی از آن بدست آمد. روش تجزیه وزن‌سنجی حرارتی از مهم‌ترین روش‌های تعیین ساختار نمونه‌های معدنی است. نمونه سنتز شده تحت اتمسفر آرگون و با سرعت گرمادهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه مورد تجزیه حرارتی قرار گرفت.

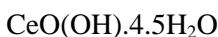
آزمایش‌های گوناگونی روی ترکیب بدست آمده به منظور بررسی رفتار جذب سطحی و تبادل یون آن برای کاتیون‌های باریوم، استرانسیوم، سزیوم و یورانیوم انجام گرفت. در همه این بررسی‌ها، ۰/۱ گرم از نمونه‌های شیشه‌سازی شده یون‌های مورد نظر پس از انحلال در نیتریک اسید با آب دیونیزه رقیق‌سازی شده و غلظت‌های مورد نیاز برای هر مرحله تهیه شد. در تمام مراحل آزمایش به روش تکنیک ناپیوسته ۰/۱ گرم ترکیب سریم اکسید را با ۵۰ میکرولیتر از محلول ۰/۱ نرمال کاتیون‌های مورد نظر در یک سری ظروف پلی‌اتیلنی ریخته و مقدار معینی آب مقطر اضافه شد و pH محلول‌ها با استفاده از اسید



شکل ۲- نمودار تجزیه وزن‌سنجی حرارتی بدست آمده برای سریوم اکسید هیدراته سنتز شده.

$$\frac{18 \times n}{18 \times n + MW} = \frac{\% \text{ weight loss}}{100} \quad (1)$$

در این رابطه، MW جرم مولکولی ماده مبادله‌کننده بدون در نظر گرفتن تعداد مولکول‌های آب می‌باشد، که با جمع‌بندی نتایج، فرمول مولکولی زیر برای این ترکیب پیشنهاد شد.



### ۳-۱ اثر دما بر جذب سطحی سریوم اکسید

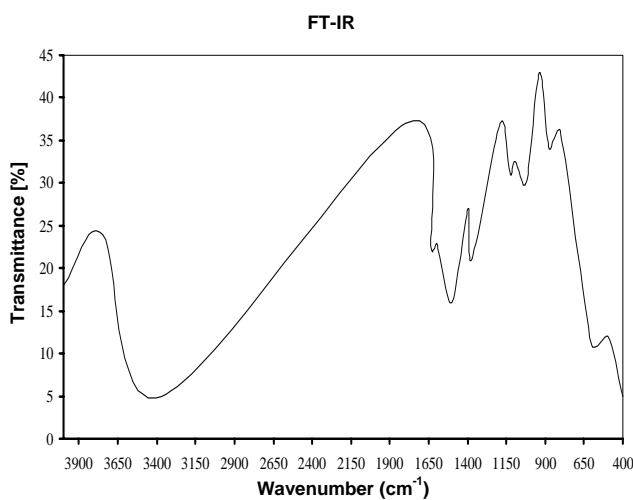
اثر تغییرات دما بر جذب سطحی کاتیون‌های باریوم و استرانسیوم با استفاده از معادله لاگرگرین (رابطه ۲) و محاسبه ثابت سرعت جذب سطحی از طریق این معادله و نتایج بدست آمده برای میزان جذب سطحی در حالت تعادل و در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه ثابت سرعت طبق رابطه آرنیوس (رابطه ۳) با دما رابطه عکس دارد، شکل بدست آمده (شکل ۳) نشان داد، با افزایش دما مقدار جذب سطحی، یون‌های باریوم و استرانسیوم نیز افزایش یافته است. این افزایش خطی با بالا رفتن دما را می‌توان ناشی از به وجود آمدن سایت‌های فعال جدیدی دانست که منجر به افزایش جذب سطحی کاتیون‌ها بر روی سطح سریوم اکسید شده و فرایند تبادل را غیرفعال می‌سازد.

کلریدریک و سود تنظیم گردید. (به صورتی که حجم نهایی کلیه نمونه‌ها ۲۰ میلی‌لیتر باشد)، نمونه‌ها در همزن ترموستاتیک و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت بهمزده شد. فاز جامد و فاز مایع به وسیله روش‌های متداول جداسازی از هم جدا و غلظت کاتیون‌ها با استفاده از اسپکترومتری اشعه گاما و بتا اندازه‌گیری شد.

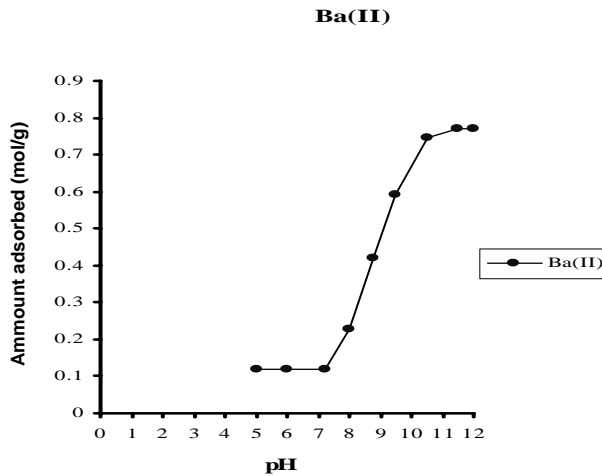
### ۳- نتایج و بحث

طیف مادون قرمز در ناحیه  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  وجود پیک پهنی را در ناحیه  $3750-3250 \text{ cm}^{-1}$  با ماکزیمومی در  $3520 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از مجموع آب درون شبکه‌ای و گروه‌های هیدروکسیل و پیک دیگری را در ناحیه  $1650 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از پیوندهای خمشی مولکول‌های آب آزاد نشان داد. همچنین پیک‌های بین  $1050-800 \text{ cm}^{-1}$  نشانه حضور  $\text{Ce-O-H}$  در ساختار مبادله‌کننده می‌باشد (شکل ۱).

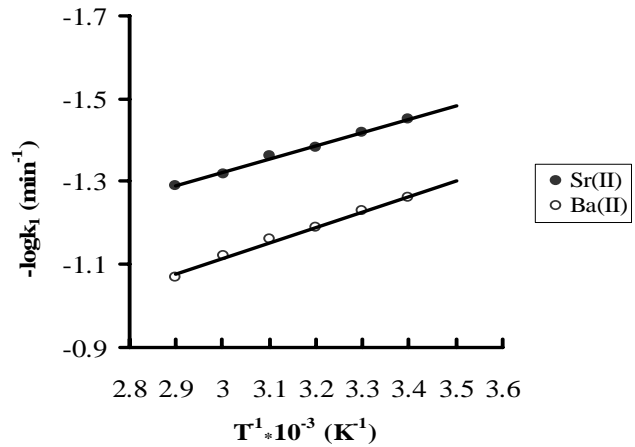
نتیجه آزمایش تجزیه حرارتی در شکل ۲ نشان داده شده است. منحنی بدست آمده نشانگر این مطلب است که سریوم اکسید هیدراته بتدریج تا دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد آب موجود در خارج از شبکه مولکول را از دست می‌دهد و در ادامه با افزایش دما تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، گروه‌های هیدروکسیل قابل تبادل در ساختار مبادله‌کننده، که از ویژگی‌های این گونه از اکسیدها و جاذب‌های سنتزی است، خارج می‌شود. در بالاتر از این دما بتدریج سریوم اکسید آب موجود در ساختار خود را از دست می‌دهد و تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد پایداری خود را حفظ می‌کند. با استفاده از رابطه آلبرتی (رابطه ۱) تعداد مول‌های آب در ساختار ترکیب بدست آمده ۴/۵ مول حساب شد.



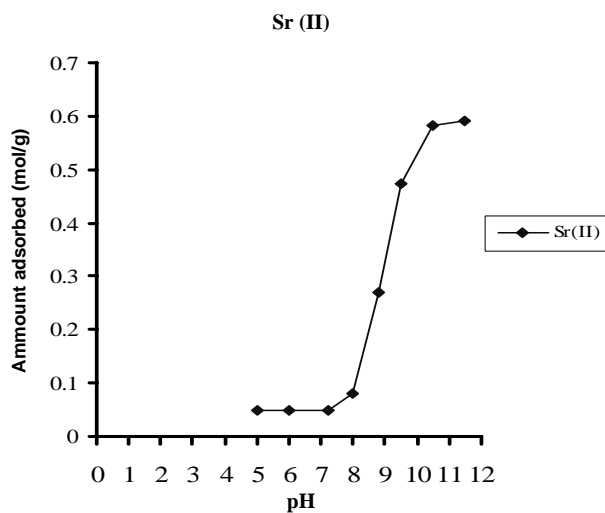
شکل ۱- طیف مادون قرمز بدست آمده برای سریوم اکسید سنتز شده.



شکل ۴- نمودار تغییرات جذب سطحی یون باریوم بر روی سریموم اکسید هیدراته با تغییر pH.



شکل ۳- نمودار تغییرات ثابت سرعت جذب سطحی باریوم و استرانسیوم بر روی سریموم اکسید هیدراته بر حسب دما.



شکل ۵- نمودار تغییرات جذب سطحی یون استرانسیوم بر روی سریموم اکسید هیدراته با تغییر pH.

در pH های بالا همانطور که روابط تفکیک مذکور نشان می‌دهند، سطح سریموم اکسید بار منفی پیدا کرده و جذب سطحی کاتیون‌ها را آسان می‌سازد. بنابراین جذب سطحی با افزایش pH بیشتر می‌شود.

شکل ۶ مقادیر ضریب توزیع سریموم اکسید بدست آمده برای یون‌های سزیوم و یورپیوم در pH های مختلف را نشان می‌دهد. بررسی این نمودار، جذب سطحی بالای سریموم اکسید را برای یون‌های سزیوم و یورپیوم در محیط اسیدی در مقایسه با محیط بازی و خنثی نشان می‌دهد. گزینش پذیری نامتعارف مبادله کننده‌های معدنی را می‌توان با پدیده‌هایی مانند اثر الک یونی و اثر فضایی توجیه کرد.

$$\log(a_e - a_t) = \log a_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

$a_e$  مقدار جذب سطحی در حالت تعادل،  $a_t$  مقدار جذب سطحی در زمان  $t$  و  $k_1$  ثابت سرعت جذب سطحی در دماهای متفاوت می‌باشد.

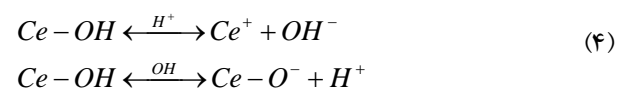
$$\log k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT} + \log A \quad (3)$$

در این رابطه:

$k_1$  ثابت سرعت واکنش،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی،  $A$  ضریب آرنیوس،  $T$  دما بر حسب کلونین،  $R$  ثابت عمومی گازها بوده و واحد آن با انرژی فعال‌سازی همخوانی دارد.

### ۳-۲ اثر pH بر جذب سطحی سریموم اکسید

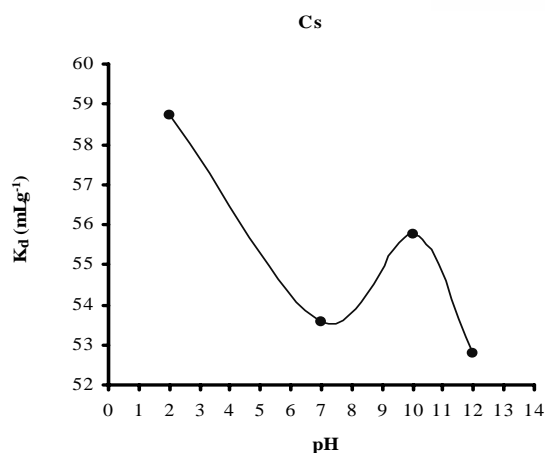
نتایج بدست آمده نشان می‌دهد (شکل‌های ۴ و ۵) با افزایش pH محلول از ۷/۲۴ به ۱۲، مقدار یون باریوم جذب شده در تعادل، از  $0.12 \times 10^{-6}$  به  $0.77 \times 10^{-6}$  مول بر گرم و برای یون Sr از  $0.05 \times 10^{-6}$  به  $0.59 \times 10^{-6}$  مول بر گرم افزایش می‌یابد. سریموم اکسید در محلول‌های آبی دارای رفتار آمفوتریک می‌باشد و در pH های مختلف به صورت زیر تفکیک می‌گردد.



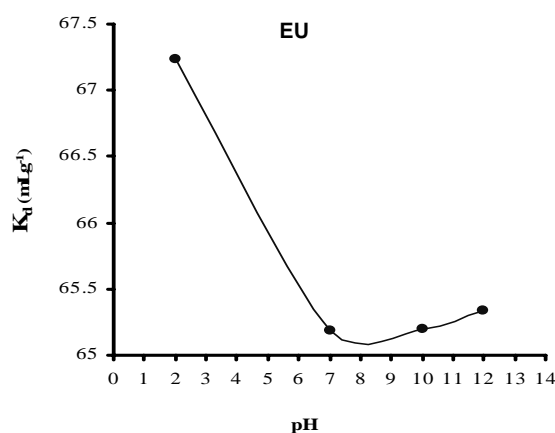


## References:

1. A. Nilchi, A. Khanchi, M. Ghannadi Maragheh, "The importance of cerium substituted phosphates as cation exchanger-some unique properties and related application potentials," *Talanta*, **56**, 383 (2002).
2. A. Nilchi, M. Ghannadi Maragheh, A. Khanchi, "Characteristics of novel types of substituted cerium phosphates," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **245**(3), 589 (2000).
3. A. Nilchi, M. Ghannadi Maragheh, A. Khanchi, A. Farajzadeh, A. Aghaei, "Synthesis and ion-exchange properties of crystalline titanium and zirconium phosphates," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **261**(2), 393 (2004).
4. A. Nilchi, B. Maalek, A. Khanchi, M. Ghannadi Maragheh, A. Bagheri, "Exchange properties of cyanide complexes," *Rad. Phys. Chem.* **75**, 301 (2006).
5. V. Vesely and V. Pekarek, "Synthetic inorganic ion-exchangers-I: Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals," *Talanta*, **19**, 219 (1972).
6. J. Lehto, S. Haukka, R. Harjula, "Titania bound sodium titanate ion exchanger," *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* **312**, 1107 (1994).
7. M. Park, D.H. Lee, C.L. Choi, S.S. Kim, K.S. Kim, J. Choi, "Pure Na-4-mica: synthesis and characterization," *J. Chem. Mater.* **14**, 2582 (2002).
8. G.D. Christian, "Analytical Chemistry," 5th edition, John Wiley and Sons, Inc. New York (1994).



(a)



(b)

شکل ۶- نمودارهای (a) و (b) ضرایب توزیع یون‌های سزیوم و یورپیوم بر روی سریوم اکسید آبدار در pHهای مختلف.

## ۴- نتیجه گیری

سریوم (IV) اکسید هیدراته، ترکیبی با ساختار فلوریت مکعبی و فرمول مولکولی  $CeO(OH).4.5H_2O$  یا  $CeO_2.4.5H_2O$  است. نتایج بدست آمده توانایی این ترکیب را در جذب سطحی کاتیون‌های باریوم، استرانسیوم، سزیوم و یورپیوم نشان می‌دهد. تغییرات دما و pH در میزان تبادل یون و جذب سطحی سریوم اکسید تأثیر قابل توجهی دارد بطوریکه با افزایش این دو پارامتر جذب سطحی بیشتر می‌شود. همچنین مقادیر ضرایب توزیع یون‌های سزیوم و یورپیوم در pHهای مختلف نشان می‌دهد که میزان جذب سطحی این کاتیون‌ها در pHهای اسیدی بیشترین مقدار می‌باشد.