



حذف جذبی رادیونوکلئیدهای ^{90}Sr و ^{137}Cs از پسماند مایع پرتوزای راکتور تحقیقاتی تهران به وسیله‌ی نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با Nb و Ge

سعید علمدار میلانی*، بهزاد مراغه میانجی

پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با Nb و Ge، به روش آب-گرماپی ساخته شده و توانایی آن‌ها در حذف رادیونوکلئیدهای ^{90}Sr و ^{137}Cs از پسماند مایع پرتوزای راکتور تحقیقاتی تهران در روش ناپیوسته ارزیابی شد. فاز بلوری و ریخت‌شناسی نمونه‌های ساخته شده، به ترتیب با استفاده از پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) بررسی شد. تجزیه‌ی عنصری نمونه‌های جذب با استفاده از فلورسانسی پرتو ایکس (XRF) به انجام رسید. مساحت سطح نمونه‌های ساخته شده، با استفاده از جذب و واجذب نیتروژن (BET) اندازه‌یابی شد. اثر پارامترهای دما، زمان ماند و pH پسماند بر میزان حذف رادیونوکلئیدهای ^{90}Sr و ^{137}Cs بررسی شد. یافته‌ها نشان داد که نمونه‌های ساخته شده، از توانایی خوبی برای جذب این رادیونوکلئیدها از پسماند مایع پرتوزای راکتور تحقیقاتی تهران و به طور کلی آمایش پسماندهای مایع برخوردارند. نمونه‌های تیتانوسیلیکات آلاینده شده تا ۲۵ درصد وزنی با درصد‌های وزنی مساوی (۵۰٪) از Nb و Ge، تقریباً ۹۸٫۵٪ از ^{137}Cs و ۸۶٫۳٪ از ^{90}Sr را از پسماند حذف کرد.

کلیدواژه‌ها: تیتانوسیلیکات آلاینده شده، نیوبیم-ژرمانیم، نانوذرات، حذف جذبی، ^{90}Sr و ^{137}Cs

Adsorptive Removal of ^{90}Sr and ^{137}Cs Radionuclides by Nb-Ge Doped Titanosilicate Nanoparticles from Liquid Radioactive Waste of Tehran Research Reactor

S.A. Milani*, B. Maraghe Mianji

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

Abstract: The Nb-Ge doped titanosilicate nanoparticles were synthesized using a hydrothermal method and their adsorptive behavior for ^{90}Sr and ^{137}Cs radionuclides was investigated in liquid radioactive waste of Tehran research reactor in a batch method. Crystalline phases and morphology of the synthesized samples were studied by X-ray diffraction (XRD) method and scanning electron microscopy (SEM) technique, respectively. Elemental analyses of the samples were performed using X-ray fluorescence (XRF) technique. Surface areas of the samples were measured by the BET method. The effects of temperature, contact time, and pH of liquid radioactive waste were studied. The obtained results showed that the synthesized samples have a good potential for removal of Sr-90 and Cs-137 radioisotopes from liquid radioactive waste of Tehran research reactor and in general, for the liquid wastes treatment. The samples doped up to 25 wt% with equal amounts (50 wt%) of niobium and germanium, removed almost 98.5% of ^{137}Cs and 86.3% of ^{90}Sr from liquid radioactive waste of Tehran research reactor.

Keywords: Doped Titanosilicate, Nb-Ge, Nanoparticles, Adsorptive Removal, ^{90}Sr and ^{137}Cs



۱. مقدمه

بسیاری از موارد، این فرایند، سیال خروجی با کیفیتی تولید می‌کند.

تیتانوسیلیکات‌ها به دلیل ساختار بلوری- ورقه‌ای و حضور کاتیون‌های تبادل‌گر در ساختارشان، از ظرفیت تبادل یون و جذب فیزیکی و شیمیایی بالایی برخوردارند. این ویژگی‌ها به همراه سطح ویژه‌ی بالا، موارد استفاده‌های بسیاری از این مواد را به عنوان جاذب‌های طبیعی برای حذف فلزهای سنگین از پساب- های صنعتی در سال‌های اخیر به همراه داشته است [۱۷، ۱۸]. آلاینده‌های تیتانوسیلیکات‌ها با نیویم و ژرمانیم منجر به تشکیل جاذبی با ظرفیت جذب بالا می‌شود [۱۹، ۲۰].

در پژوهش حاضر، تیتانوسیلیکات آلاینده شده با مقادیر مختلف نیویم- ژرمانیم تحت شرایط آب- گرمایی ساخته، توانایی آن‌ها برای جذب ^{90}Sr و ^{137}Cs از پسماند مایع پرتوزای راکتور تحقیقاتی تهران ارزیابی تجربی، و متغیرهای عملیاتی مؤثر بر فرایند جذب، بهینه‌سازی شدند. برای بهینه‌سازی شرایط دما، pH و زمان ماند، از آزمایش‌های ناپیوسته استفاده شد.

۲. بخش تجربی

۱.۲ مواد

از تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) ۹۹/۹٪، تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید (TIPT) ۹۸٪، نیویم اکسید (Nb_2O_5) ۹۹/۰٪، ژرمانیم اکسید (GeO_2) ۹۷/۰٪، سدیم هیدروکسید (NaOH) ۹۹/۹٪، هیدروکلریدریک اسید (HCl) ۹۹/۹٪ ساخت شرکت مرک استفاده شد. پسماند مایع مورد بررسی نیز از استخر راکتور تحقیقاتی تهران تهیه شد.

۲.۲ تهیه نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با نیویم و ژرمانیم

۷/۴۳ ml تترا اتیل اورتوسیلیکات، ۶/۸۹ ml تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید، و مقادیر استوکیومتری از ژرمانیم اکسید و نیویم اکسید در یک بشر ۲۰۰ میلی‌لیتری به ۱۰۰ ml از محلول سدیم هیدروکسید ۳/۳۳ M افزوده، و پس از ۱ h هم‌خوردن با دور بالا بر روی هم‌زن مغناطیسی، به اتوکلاو منتقل و به مدت ۴ روز در کوره در دمای 170°C حرارت داده شد. سپس مخلوط به دست آمده صاف، نانوذرات سفید رنگ روی صافی خشک، و در دو

موضوع تولید پسماندهای هسته‌ای که از زمان کشف پرتوزایی مورد نظر بوده است پس از کشف پدیده‌ی شکافت هسته‌ای توجه زیادی را به خود جلب کرد، زیرا کلیه‌ی راکتورهای شکافت، ایزوتوپ‌های پرتوزا یا رادیونوکلئید تولید می‌کنند. تابش بسیاری از این رادیونوکلئیدها برای حیات جانداران خطرناک است. ^{90}Sr یکی از این محصولات شکافت با بازده ۵/۸٪ است. ^{90}Sr که در استخوان تجمع می‌یابد، به مدت ۳۰ سال در بدن باقی می‌ماند و با خون ترکیب می‌شود. یکی از آثار سمی آن که در بمباران جنگ جهانی دوم بررسی شده است، تولید تومورهای پرتقالی رنگی است که باعث سرطان خون می‌شود [۱]. ^{137}Cs یکی دیگر از محصولات خطرناک شکافت اورانیم با بازدهی ۶/۳٪ و با نیمه‌عمر حدود ۳۰ سال است. این رادیونوکلئید در صورت وارد شدن به محیط زیست می‌تواند به مدت بیش از ۲۰۰ سال زیستگاه موجودات را به خطر اندازد. سزیم مانند پتاسیم، به سرعت از دستگاه گوارش جذب می‌شود و با ورود به سیستم گردش خون به طور یکنواخت در بدن توزیع می‌شود و با وجود دفع از طریق ادرار و مدفوع، در همه‌ی بافت‌های بدن ته‌نشین می‌شود [۳-۶]. بنابراین جداسازی و انبار کردن و دفن ایمن این ترکیبات از پسماندها نه تنها به دلیل مسائل زیست‌محیطی و سلامتی انسان امری ضروری است، بلکه می‌تواند به عنوان یک روش تولید مواد مفید برای استفاده‌های علمی و صنعتی به کار رود. به عنوان مثال ^{137}Cs یک چشمه‌ی خوب شناخته شده‌ی گاما برای کاربردهای پزشکی از قبیل ضدعفونی تجهیزات و پرتودرمانی است [۷-۱۰]. به طور مشابه، مفید بودن چشمه‌ی ^{137}Cs برای ضدعفونی کردن در صنعت غذایی تأیید شده است [۱۱-۱۳]. ^{90}Sr چشمه‌ی پرتو بتا است که در کشاورزی به عنوان ردیاب، در پزشکی به ویژه برای درمان بیماری‌های چشمی، درمان‌های سطحی و ایمن‌درمانی^(۱) و در صنعت به منظور ضخامت‌سنجی کاربرد دارد [۸، ۱۴، ۱۵].

روش‌های زیادی برای جداسازی و حذف فلزهای سنگین سمی و پرتوزا از پسماندهای مایع و محلول‌های آبی وجود دارد که از آن میان می‌توان به روش تبادل یون، رسوب‌گیری، تبخیر، استخراج با حلال و جذب سطحی اشاره کرد [۱۶]. فرایند جذب سطحی، از انعطاف‌پذیری خوبی در عملیات برخوردار است. در



برای تعیین ترکیب فازی نانوذرات تهیه شده، الگوی پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش سنچ پرتو ایکس مدل PW1800 با خط طیفی تابش تک رنگ k_{α} مس با طول موج 1.5404 \AA ثبت شد. ریخت شناسی سطح و ساختار عنصری جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی مدل Cambridge S360 و طیف سنچ فلورسانسی پرتو ایکس مدل ED2000 به انجام رسید. اندازه و سطح ویژه ذرات، با استفاده از تخلخل سنچ Quantachrome مدل Nova Win2 تعیین شد. از pH سنچ مدل مترآم ۷۴۴ برای اندازه گیری pH محیط واکنش بهره گرفته شد.

برای بررسی مقدار جذب ^{137}Cs و ^{90}Sr ، به ترتیب، از دستگاه طیف سنچ گاما مدل Silena CAT ADC 7412 و دستگاه طیف سنچ سوسوزن مایع مدل Quantulus 1220 استفاده شد.

۳. یافته‌ها و بحث

۳.۱ ساختار نانوذرات تیتانوسیلیکات آلائیده شده با نیوبیم-ژرمانیم

شکل و اندازه‌ی ذرات جاذب، ظرفیت جذب جاذب برای جذب شونده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های ساخته شده‌ی تیتانوسیلیکات (TS)، نیوبیم تیتانوسیلیکات (NbTS) و ژرمانیم تیتانوسیلیکات (GeTS) با الگوی پراش نمونه‌ی مرجع تیتانوسیلیکات [۲۱، ۲۲]، به ترتیب، در شکل‌های ۱، ۲ و ۳ مقایسه شده‌اند. از مقایسه‌ی این الگوها می‌توان نتیجه گرفت که الگوی نانوذرات ساخته شده‌ی تیتانوسیلیکات، نیوبیم تیتانوسیلیکات و ژرمانیم تیتانوسیلیکات با الگوی تیتانوسیلیکات مرجع هم‌خوانی دارد و با افزودن نیوبیم و ژرمانیم به تیتانوسیلیکات تغییری در ساختار آن مشاهده نمی‌شود. به عبارت دیگر، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های جدید با الگوی تیتانوسیلیکات مرجع یکی است. گزارش شده است که مطابق واکنش‌های زیر، Nb^{5+} می‌تواند جای‌گزین Na^{+} و Ti^{4+} و Ge^{4+} می‌تواند جای‌گزین Si^{4+} شود [۱۷، ۲۰]:



مرحله شستشو داده شد. در مرحله‌ی اول نانوذرات به مدت ۳ h در ۱۰۰ ml محلول ۱M هیدروکلریدریک اسید در دمای محیط هم‌زده شد. سپس مخلوط صاف، و نانو ذرات خشک شدند. در مرحله‌ی دوم شستشو، نانوذرات در ۱۰۰ ml محلول ۱ M سدیم هیدروکسید در دمای 40°C به مدت ۳ h هم‌زده شدند. سپس نانو ذرات صاف و خشک شدند.

۳.۲ ویژگی‌های پسماند

به دلیل وابسته بودن بسیاری از متغیرهای فرایندی جذب به ویژگی‌های پسماند، تعیین مشخصات دقیق پسماند در آغاز امری ضروری بود. در جدول ۱ فعالیت رادیونوکلئیدهای موجود در پسماند راکتور تحقیقاتی تهران درج شده است. مشخصات پسماند قبل و بعد از جذب با استفاده از سیستم طیف‌سنجی مجهز به آشکارسازهای ژرمانیم با خلوص زیاد^(۱) و سوسوزن مایع^(۳) به مدت ۵۰۰۰ S اندازه‌گیری شد.

۴.۲ آزمایش‌های جذب

۱٫۵ g از جاذب نیوبیم-ژرمانیم-تیتانوسیلیکات با ۲۵ ml محلول پسماند با pHهای مختلف مخلوط، و در شرایط عملیاتی مختلف (زمان ماند و دما) با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس مخلوط صاف، و شستشو داده شد. تجزیه‌ی محلول زیر صافی برای ^{90}Sr و ^{137}Cs ، به ترتیب، به وسیله‌ی طیف‌سنجی سوسوزنی مایع و طیف‌سنجی گاما به انجام رسید. تمامی آزمایش‌ها دوبار تکرار شدند. بازیابی، R، رادیونوکلئیدها در هر مرحله به قرار زیر محاسبه شد:

(۱)

$$R = \frac{(A_0 - A_{eq})}{A_0} \times 100$$

که در آن، A_0 فعالیت رادیونوکلئید در محلول اولیه (cpm ml^{-1}) ، و A_{eq} فعالیت تعادلی رادیونوکلئید در محلول (cpm ml^{-1}) است.

۵.۲ دستگاه‌وری



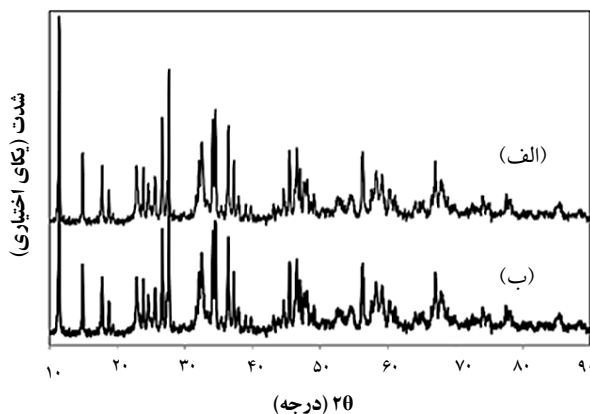
شوند. هم‌چنین الگوهای پراش پرتو ایکس ترکیب نیویم-ژرمانیم-تیتانوسیلیکات (Nb-GeTS) تهیه شده با نسبت‌های وزنی مختلف در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. مقایسه‌ی این الگوها نیز نشان می‌دهد که نیویم و ژرمانیم با نسبت‌های مختلف در ساختار نانوذرات تیتانوسیلیکات جانشین شده‌اند.



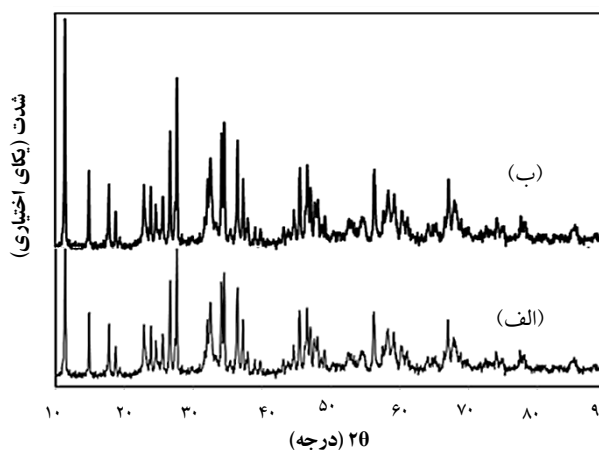
حضور Na^+ ، Ti^{4+} و Si^{4+} در ساختار تیتانوسیلیکات باعث شده است که Nb^{5+} و Ge^{4+} در ساختار تیتانوسیلیکات جای‌گزین

جدول ۱. نتایج تجزیه‌ی طیف‌سنجی پسماند مایع راکتور تحقیقاتی تهران

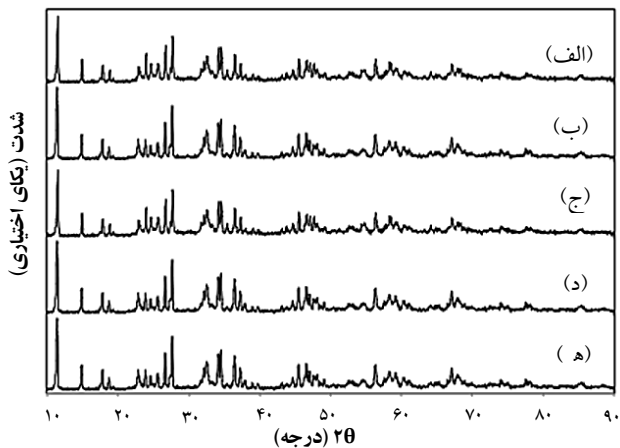
کل	$^{91}\text{Sr}+^{91}\text{Y}$	^{137}Cs	^{131}I	^{125}Sb	^{124}Sb	^{103}Ru	^{54}Mn	^{51}Cr	رادینوکلونید
۱۴۵۰۳٫۷	۲۳۰۰٫۰	۵۷۹٫۷	۱۷۷٫۲	۴۷۲٫۵	۱۰۳۵۲٫۴	۶۷٫۳۴	۵۰٫۲۵	۵۰٫۴۳	فعالیت (Bq l^{-1})



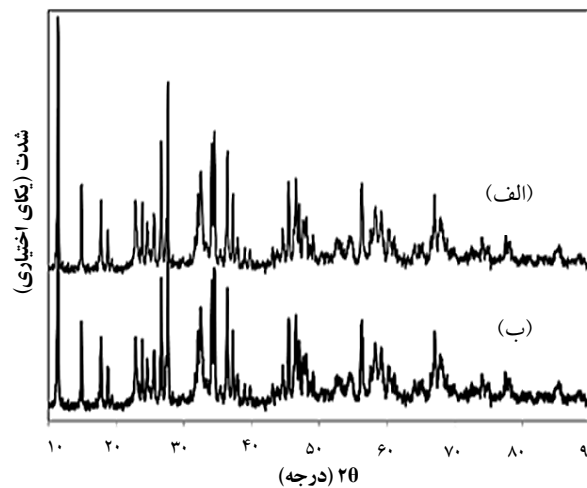
شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات (الف) GeTS و (ب) TS.



شکل ۱. الگوهای پراش پرتو ایکس (الف) نانوذرات تیتانوسیلیکات ساخته شده و (ب) تیتانوسیلیکات مرجع [۲۱، ۲۲].



شکل ۴. الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات Nb-GeTS با درصد‌های وزنی مختلف Nb و Ge. (الف) ۲۰٪ نیویم و ۸۰٪ ژرمانیم؛ (ب) ۵۰٪ نیویم و ۵۰٪ ژرمانیم، (ج) ۶۵٪ نیویم و ۳۵٪ ژرمانیم؛ (د) ۸۰٪ نیویم و ۲۰٪ ژرمانیم و (ه) ۱۰۰٪ نیویم.



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات (الف) NbTS و (ب) TS.

ریزنکارهای نانوذرات تیتانوسیلیکات (TS)، ژرمانیم تیتانوسیلیکات (GeTS)، نیویم تیتانوسیلیکات (NbTS) و نیویم-ژرمانیم-تیتانوسیلیکات (Nb-GeTS)، به دست آمده از

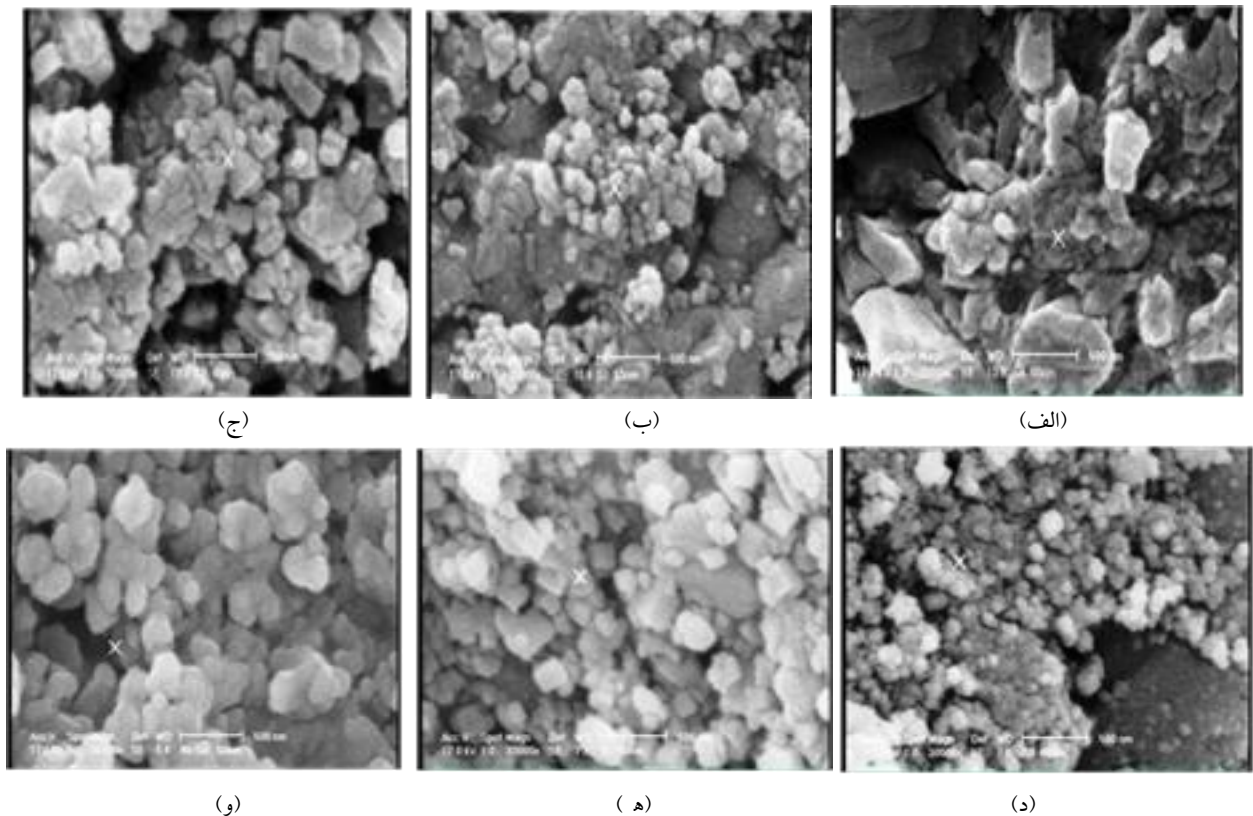


تقریباً برابرند و نیویم و ژرمانیم تا ۲۵ درصد وزنی نانوذرات تیتانوسیلیکات جانشین شده‌اند.

مساحت سطح ویژه، اندازه‌ی متوسط و حجم حفره‌های نانوذرات تیتانوسیلیکات، در جدول ۳ ارائه شده است. این جدول نشان می‌دهد که مساحت سطح و حجم حفره‌های نانوذرات ۵۰٪ نیویم- ۵۰٪ ژرمانیم تیتانوسیلیکات بیش‌تر از دیگر نمونه‌ها است.

میکروسکوپی الکترون پویشی، در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. این ریزنگارها نشان می‌دهند که اندازه‌ی ذرات تهیه شده در مقیاس نانو هستند. علاوه بر این، ریزساختار تیتانوسیلیکات آلائیده شده با ۵۰٪ نیویم و ۵۰٪ ژرمانیم یکنواخت‌تر از بقیه‌ی ریزساختارها است.

داده‌های تجزیه‌ی عنصری نانوذرات تیتانوسیلیکات با بهره‌گیری از فلوئورسانی پرتو ایکس در جدول ۲ ارائه شده است. این جدول نشان می‌دهد که مقادیر تجربی و استوکیومتری



شکل ۵. ریزنگارهای الکترونی نانوذرات Nb-GeTS با درصدهای وزنی مختلف. (الف) TS؛ (ب) GeTS؛ (ج) NbTS؛ (د) ۶۵٪ نیویم- ۳۵٪ ژرمانیم تیتانوسیلیکات؛ (ه) ۲۰٪ ژرمانیم- ۸۰٪ نیویم تیتانوسیلیکات؛ (و) ۵۰٪ ژرمانیم- ۵۰٪ نیویم تیتانوسیلیکات.

جدول ۲. داده‌های تجزیه‌ی طیف‌سنجی فلوئورسانی پرتو ایکس نانوذرات تیتانوسیلیکات آلائیده شده

درصد وزنی GeO_2		درصد وزنی Nb_2O_5		نمونه‌ها
مقدار تجربی	مقدار استوکیومتری	مقدار تجربی	مقدار استوکیومتری	
۵٫۰	۵٫۰	۲۰٫۰	۱۸٫۴	۸۰٪ نیویم- ۲۰٪ ژرمانیم
۸٫۷	۸٫۲	۱۶٫۲	۱۶٫۲	۶۵٪ نیویم- ۳۵٪ ژرمانیم
۱۲٫۵	۱۲٫۳	۱۲٫۵	۱۱٫۹	۵۰٪ نیویم- ۵۰٪ ژرمانیم
۲۰٫۰	۱۸٫۵	۵٫۰	۵٫۵	۲۰٪ نیویم- ۸۰٪ ژرمانیم
۰٫۰	۰٫۰	۲۵٫۰	۲۴٫۴	۱۰۰٪ نیویم
۲۵٫۰	۲۳٫۸	۰٫۰	۰٫۰	۱۰۰٪ ژرمانیم



جدول ۳. اندازه و سطح ویژه نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با درصد‌های وزنی مختلف نیوبیم و ژرمانیم

مساحت سطح ($m^2 g^{-1}$)	اندازه‌ی متوسط حفره‌ها (nm)	حجم کل حفره‌ها ($ml g^{-1}$)	نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با درصد‌های وزنی مختلف نیوبیم و ژرمانیم
۱	۷	۲۲۰۰	۰٪ ژرمانیم - ۱۰۰٪ نیوبیم
۲	۳	۳۰۰۰	۲۰٪ ژرمانیم - ۸۰٪ نیوبیم
۳	۲۰	۹۱۷	۳۵٪ ژرمانیم - ۶۵٪ نیوبیم
۴	۵۲	۱۰۰۰۰	۵۰٪ ژرمانیم - ۵۰٪ نیوبیم
۳	۱۱	۸۱۸	۸۰٪ ژرمانیم - ۲۰٪ نیوبیم
۱	۳	۲۰۰	۱۰۰٪ ژرمانیم - ۰٪ نیوبیم

۲.۳ توانایی جذب نمونه‌های ساخته شده

۱.۲.۳ جذب ^{90}Sr

شکل ۶ جذب ^{90}Sr در تیتانوسیلیکات (TS) آلاینده شده با درصد‌های وزنی مختلف نیوبیم و ژرمانیم را برای زمان جذب ۵h نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود جذب ^{90}Sr با افزایش نیوبیم تا ۵۰٪ افزایش می‌یابد. در گستره‌ی ۵۰ تا ۶۵٪، جذب استرانسیم به شدت کاهش می‌یابد. اما، در ورای این محدوده، این کاهش، روند یکنواختی دارد. علاوه بر این، جذب در TS کم‌تر از TS آلاینده شده با Nb و Ge است. دلیل این روند می‌تواند چنین توصیف شود: جای‌گزینی Ti^{4+} با Nb^{5+} در تیتانوسیلیکات

منجر به Na^+ کم‌تر در کانال ساختار تیتانوسیلیکات می‌شود [معادله‌ی (۲)]، که در نتیجه جذب آب اضافی را برای تشکیل ترکیب کوئوردینانسی Sr تسهیل می‌کند [۲۰]:



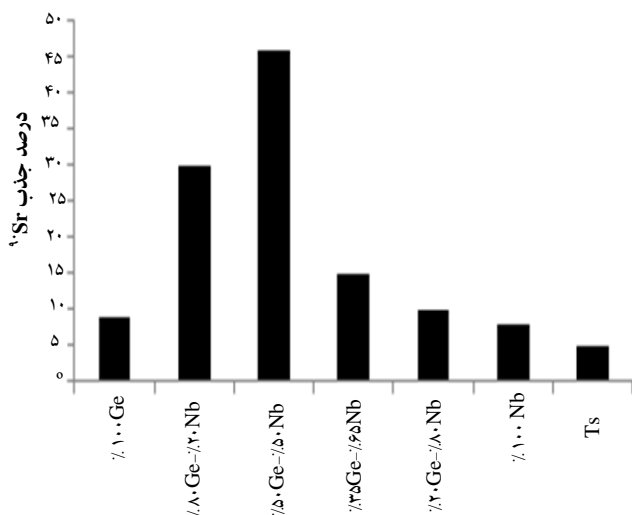
با افزایش Nb^{5+} ، چون شعاع Nb^{5+} بزرگ‌تر از Ti^{4+} است، قطر کانال کاهش می‌یابد که کاهش جذب Sr^{2+} را به دنبال دارد.

۲.۲.۳ جذب ^{137}Cs

جذب ^{137}Cs در نانوذرات تیتانوسیلیکات و تیتانوسیلیکات حاوی درصد‌های وزنی مختلف Nb و Ge برای زمان جذب ۵ h در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش نیوبیم تا ۲۰ درصد وزنی، میزان جذب ^{137}Cs با شیب تندی افزایش می‌یابد. اما از ۵۰ تا ۸۰٪، جذب به طور یکنواخت کاهش می‌یابد. برای تیتانوسیلیکات حاوی ۱۰۰٪

نیوبیم، جذب به طور حاد کاهش یافته و به ۲۵٪ می‌رسد. هم‌چنین مقدار جذب تیتانوسیلیکات خالص کم‌تر از زمانی است که نیوبیم و ژرمانیم در آن جای‌گزین شده باشند.

این یافته‌ها نشان می‌دهند که جذب ^{137}Cs برای نمونه‌های مطلوب تیتانوسیلیکات، بیش‌تر از ^{90}Sr است (شکل‌های ۶ و ۷). ترتیبی و همکاران [۲۰] و چاکرابورتی و همکاران [۲۳] جذب بیش‌تر Cs^+ نسبت به Sr^{2+} به ترتیب با استفاده از تیتانوسیلیکات آلاینده شده با نیوبیم و تیتانوسیلیکات را گزارش کرده‌اند. جذب بیش‌تر Cs^+ در مقایسه با Sr^{2+} با تبادل گره‌های مرکب بر پایه‌ی مولیبدوفسفات قلع و پلی‌آکریل آمید نیز مشاهده شده است [۲۴]. برای مراحل بعدی، نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با ۵۰٪ نیوبیم - ۵۰٪ ژرمانیم استفاده شد.



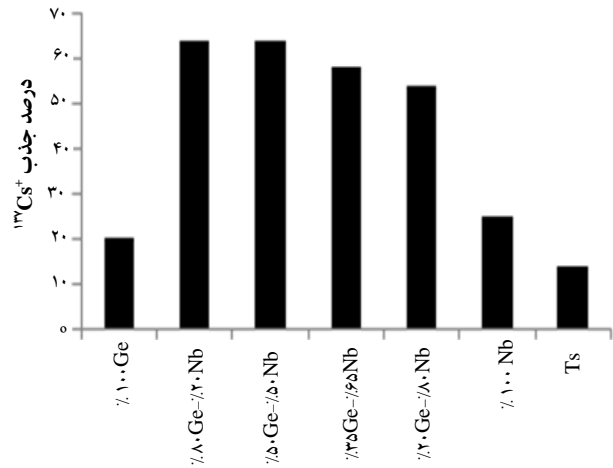
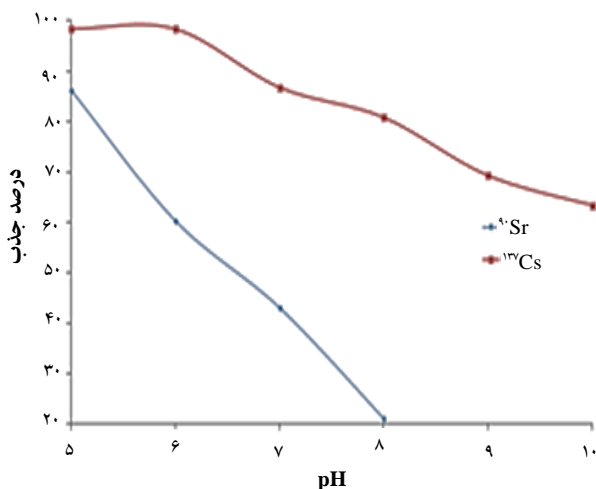
شکل ۶. جذب ^{90}Sr در نانوذرات تیتانوسیلیکات و تیتانوسیلیکات حاوی درصد‌های وزنی مختلف Nb و Ge برای زمان جذب ۵h



یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر فرایند جذب یون‌های فلزی سنگین، pH محیط واکنش است. این عامل هم شیمی یون فلزی در محلول، و هم گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اثر pH بر فرایند جذب ^{90}Sr و ^{137}Cs در نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با ۵۰٪ نیوبیم - ۵۰٪ ژرمانیم، در محدوده‌ی pH ۵ (که همان pH طبیعی خود پسماند بود) تا ۱۰ برای زمان جذب ۲۰h، در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در pHهای نزدیک به قلیایی و قلیایی، به علت جذب یون‌های OH^- محلول بر سطح جاذب از طریق پیوند هیدروژنی با کاهش میزان جذب ^{137}Cs و ^{90}Sr از پسماند مواجه هستیم. این اثر برای ^{90}Sr مهم‌تر است.

۴.۳ اثر دما

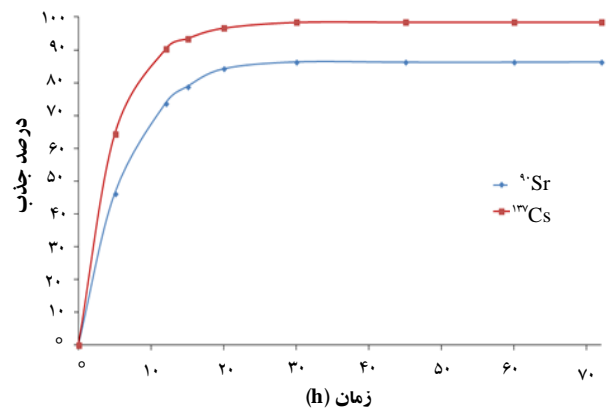
عامل دیگری که می‌تواند بر فرایند تعادلی جذب اثر بگذارد، عامل درجه حرارت محیط انجام واکنش است. به همین دلیل این پدیده در گستره‌ی دمایی ۱۵ تا 65°C و در مدت ۲۰h بررسی شد. با توجه به شکل ۱۰، ملاحظه می‌شود که جذب ^{137}Cs در 25°C بیشینه است. در ورای این درجه حرارت، جذب به ۴۰٪ کاهش می‌یابد و از آن به بعد تغییر معنی‌داری در جذب مشاهده نمی‌شود. جذب ^{90}Sr با افزایش دما از ۱۵ تا 45°C به آرامی افزایش می‌یابد، که این نشانه‌ی گرماگیر بودن فرایند جذب است، و از ۵۰ تا 65°C اثر قابل ملاحظه‌ای بر روی جذب ^{90}Sr مشاهده نمی‌شود.



شکل ۷. جذب ^{137}Cs در نانوذرات تیتانوسیلیکات و تیتانوسیلیکات حاوی درصدهای وزنی مختلف Ge و Nb برای زمان جذب ۵h

۳.۳ سینتیک جذب ^{137}Cs و Sr^{2+}

برای بررسی سینتیک جذب ^{90}Sr و ^{137}Cs در نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با ۵۰٪ نیوبیم - ۵۰٪ ژرمانیم، بازیابی این رادیونوکلئیدها به صورت تابعی از زمان جذب بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، در هر دو سیستم، تعادل پس از تقریباً ۲۰h حاصل شده است. هم‌چنین تقریباً ۵۰٪ از ^{90}Sr و ^{137}Cs در همان ۵h اول از محیط خارج شده است. با ادامه‌ی فرایند جذب در ورای ۲۰h، افزایش قابل توجهی در بازیابی این رادیونوکلئیدها مشاهده نشد.



شکل ۸ سینتیک جذب ^{90}Sr و ^{137}Cs در نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با Ge (۵۰)-Nb (۵۰)

۴.۳ اثر pH



۴. نتیجه گیری

نانوذرات تیتانوسیلیکات به روش گرما-آبی تهیه، و با موفقیت به طور هم‌زمان با نیویم و ژرمانیم تا ۲۵٪ وزنی آلاینده شدند. مطالعه‌ی جذب رادیونوکلوئیدهای ^{90}Sr و ^{137}Cs با نانوذرات آلاینده شده با نیویم-ژرمانیم نشان داد که توانایی جذب نانوذرات تیتانوسیلیکات حاوی نیویم و ژرمانیم بیش‌تر از سایر ترکیبات تیتانوسیلیکات است. داده‌های جذب نشان داد که تیتانوسیلیکات حاوی درصد‌های وزنی مساوی ۵۰٪ از نیویم و ژرمانیم، در دمای محیط، ظرف ۲۰h، ۹۸٫۵٪ از ^{137}Cs و ۸۶٫۳٪ از ^{90}Sr را از پسماند مایع راکتور تحقیقاتی تهران حذف می‌کند. بازیابی جاذب در پنج چرخه‌ی جذب-واجذب و کاهش تقریباً ۳۰ درصدی جذب پس از سه چرخه نشان داد که جاذب تهیه شده می‌تواند چندین بار متوالی بازیابی شود و در فرایندهای صنعتی آمایش پسماندهای هسته‌ای به طور گسترده استفاده شود.

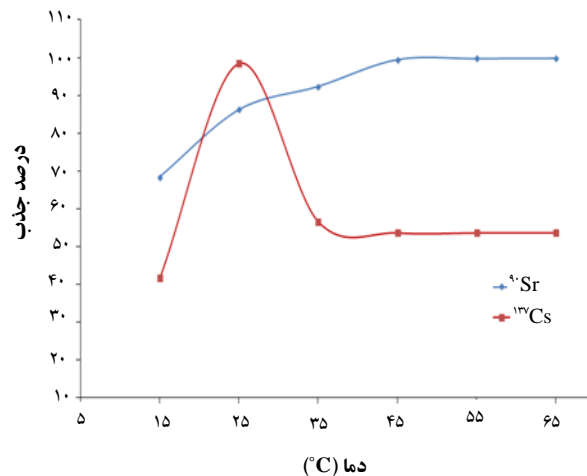
پی‌نوشت‌ها

1. Immunotherapy
2. High-Purity Ge Detectors (HPGe)
3. Liquid Scintillation Counting (LSC)

مراجع

- [1] A. Ramanujam, P.V. Achuthan, P.S. Dhama, R. Kannan, V. Gopalakrishnan, V. Kansra, Separation of carrier-free ^{90}Y from high level waste by supported liquid membrane using KSM-17, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **247(1)** (2001) 185-191.
- [2] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon press, New York (1984) 107-136.
- [3] M. Kaikkonen, A Novel Assay Method For Measuring Added Plasma Caesium And Its Application In The Measurement Of Short-term Kinetics, Department Basic Veterinary Sciences (2006).

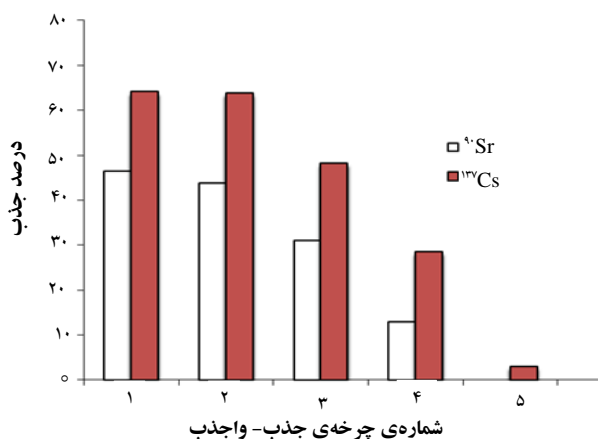
شکل ۹. اثر pH پسماند بر جذب ^{90}Sr و ^{137}Cs در نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با Ge (۵۰٪)-Nb (۵۰٪).



شکل ۱۰. رابطه‌ی بین دما و درصد جذب ^{90}Sr و ^{137}Cs در نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با Ge (۵۰٪)-Nb (۵۰٪).

۶.۳ بازیابی جاذب

برای بررسی قابلیت استفاده‌ی مجدد نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با نیویم و ژرمانیم، پنج چرخه‌ی جذب-واجذب متوالی آزمایش شد. آزمایش‌های جذب در دمای 25°C و برای زمان ماند ۵h طراحی و اجرا شدند. یافته‌ها نشان می‌دهد که پس از سه چرخه‌ی جذب و واجذب متوالی، میزان جذب به طور متوسط ۳۰٪ کاهش می‌یابد (شکل ۱۱) و این نشان می‌دهد که نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با نیویم و ژرمانیم را می‌توان چندین بار استفاده کرد.



شکل ۱۱. رابطه‌ی بین درصد جذب ^{90}Sr و ^{137}Cs و شماره‌ی چرخه‌ی جذب-واجذب در نانوذرات تیتانوسیلیکات آلاینده شده با Ge (۵۰٪)-Nb (۵۰٪).



- Paramagnetically Shifted NMR Resonances, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 12605-12615.
- [8] D.S. Middlemiss, A.J. Illott, R.J. Clément, F.C. Strobridge, C.P. Grey, Chemistry of Materials, Density Functional Theory-Based Bond Pathway Decompositions of Hyperfine Shifts: Equipping Solid-State NMR to Characterize Atomic Environments in Paramagnetic Materials, *Chem.Mater.* **25(9)** (2013) 1723-1734.
- [9] K.M. Wiaderek, O.J. Borkiewicz, E. Castillo-Martínez, R. Robert, N. Pereira, G.G. Amatucci, C.P. Grey, P.J. Chupas, K.W. Chapman, Comprehensive insights into the structural and chemical changes in mixed-anion FeOF electrodes by using operando PDF and NMR spectroscopy, *J. Amer. Chem. Society.* **135(10)** (2013) 4070-4078.
- [10] C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azaïs, S.E. Ashbrook, J.M. Griffin, J.R. Yates, F. Mauri, C.J. Pickard, First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chemist's Point of View, *Chem. Rev.* **112(11)** (2012) 5733-5779.
- [11] U.G. Nielsen, I. Heinmaa, A. Samoson, J. Majzlan, C.P. Grey, Insight into the local magnetic environments and deuteron mobility in jarosite ($\text{AFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OD})_6$, A = K, Na, D3O) and hydronium alunite ($(\text{D}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OD}, \text{OD}_2)_6$), from variable temperature 2H MAS NMR spectroscopy, *Chem. Mater.* **23(13)** (2011) 3176-3187.
- [12] Z. Lu, H. Chen, R. Robert, B.Y.X. Zhu, J. Deng, L. Wu, C.Y. Chung, C.P. Grey, Citric Acid- and Ammonium-Mediated Morphological Transformations of Olivine LiFePO_4 Particles, *Chem. Mater.* **23(11)** (2011) 2848-2859.
- [13] J. Kim, D.S. Middlemiss, N.A. Chernova, B.Y.X. Zhu, C. Masquelier, C.P. Grey, Linking Local Environments and Hyperfine Shifts: A Combined Experimental and Theoretical 31P and 7Li Solid-State NMR Study of Paramagnetic Fe(III) Phosphates, *J. Amer. Chem. Society.* **132(47)** (2010) 16825-16840.
- [14] J. Kim, C.P. Grey, 2H and 7Li Solid-State MAS NMR Study of Local Environments and Lithium Adsorption on the Iron(III)
- [4] V. Oikonen, K. Sederholm, Model equations for reference tissue compartmental models, Turku PET Center modeling report (2003) 1-6.
- [5] B. Bennett, M. Repacholi, Z. Carr, Health Effects of the Chernobyl Accident and Special Health Care programmes (2006).
- [6] X.L. Hou, C.L. Fogh, K.G. Andersson, H. Dahlgar, S.P. Nielsen, Iodine-129 and Caesium-137 in Chernobyl contaminated soil and their chemical fractionation, *The Science of Total Environment*, **308** (2003) 97-109.
- [7] A.C. Palke, J.F. Stebbins, L.A. Boatner, 31P Magic Angle Spinning NMR Study of Flux-Grown Rare-Earth Element Orthophosphate (Monazite/Xenotime) Solid Solutions: Evidence of Random Cation Distribution from Oxyhydroxide, Akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$), *Chem. Mater.* **22(19)** (2010) 5453-5462.
- [15] IAEA, handling and treatment of radio active aqueous waste, TECDOC 654 (1992).
- [16] A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica, *Chem. Eng. J.* **153(1-3)** (2009) 70-79.
- [17] A. Tripathi, D.G. Medvedev, J. Delgado, A. Clearfield, Optimizing Cs-exchange in Titanosilicate with the Mineral Pharmacosiderite Topology: Framework Substitution of Nb and Ge, *J. Solid. State. Chem.* **177** (2004) 2903-2915.
- [18] A.M. Puziy, Cesium and strontium exchange by the framework potassium titanium silicate $\text{K}_3\text{HTi}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **237** (1998) 73-79.
- [19] V. Luca, J.V. Hanna, M.E. Smith, M. James, D.R.G. Mitchell, J.R. Batlett, Nb- substitution and Cs^+ ion-exchange in the titanosilicate sitinakite, *Microporous Mesooporous mater.* **55** (2002) 1-13.
- [20] A. Tripathi, D.G. Medvedev, M. Nymanc, A. Clearfield, Selectivity for Cs and Sr in Nb-substituted titanosilicate with sitinakite



- topology, *J. Solid. State. Chem.* **175(1)** (2003) 72–83.
- [21] A. Altomare, J. Foadi, C. Giacovazzo, A.G.G. Moliterni, M.C. Burla, G. Polidori, Solving crystal structures from powder data. IV. The use of patterson information for estimating the $|F|^2$'s, *J. Appl. Cryst.* **31** (1998) 74-77.
- [22] A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, R. Rizzi, Werner PE New techniques for indexing: N-treor in expo journal of applied crystallography, **33** (2000) 1180-1186.
- [23] R. Chakraborty, P. Chattopadhyay, Sodium titaniumsilicate as ion exchanger: synthesis, characterization and application in separation of ^{90}Y from ^{90}Sr , *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **294(1)** (2011) 31-35.
- [24] AR. Khanchi, R. Yavari, SK. Pourazarsa, Preparation and evaluation of composite ion-exchanger for the removal of cesium and strontium radioisotopes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **273** (2007) 141-145.