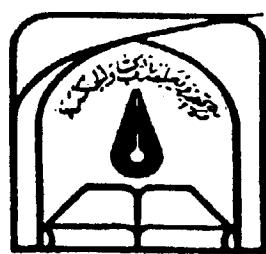
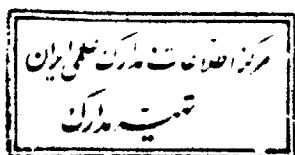


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تربیت مدرس

# دانشگاه تربیت مدرس

«دانشکده علوم پایه»

رساله دکتری شیمی تجزیه

## عنوان:

سنتز مبادله کننده‌های یونی معدنی و کاربرد آنها در تفکیک رادیوایزوتوپها

نگارش:

علیرضا خانچی

استاد راهنما:

دکتر سیدواقف حسین

اساتید مشاور:

۱- دکتر محمد قنادی مراغه

۲- دکتر میرفضل الله موسوی

تیر ماه ۱۳۷۸

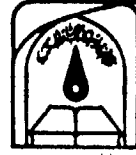
۱۴۳۱۳

۲۷۴۴۶

## تأییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

اعضای هیئت داوران نسخه نهایی پایان نامه خانم / آقای علیرضا خانچی  
تحت عنوان: سنتز مبادله کننده های معدنی و کاربرد آنها در تفکیک رادیو ایزوتوپها  
را از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کنند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	آقای دکتر سید واقف حسین	استاد	
۲- استاد مشاور	آقای دکتر محمد فنادی مراغه	استاد	
۳- استاد مشاور	آقای دکتر میرفضل ا... موسوی	دانشیار	
۴- استاد ناظر	آقای دکتر مجتبی شمسی پور	استاد	
۵- استاد ناظر	آقای دکتر جوانشیر جوزن	دانشیار	
۶- استاد ناظر	آقای دکتر یدالله یمینی	استاد	
۷- استاد ناظر	آقای دکتر نادر علیزاده مطلق	استادیار	
۸- نماینده تحصیلات تکمیلی	آقای دکتر عیسی یآوری	استاد	



بسمه تعالی

## آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:  
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته شیمی است که در سال ۱۳۷۸ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر سید واقف حسین مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر محمد قنادی مراغه و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر میر فضل الله موسوی از آن دفاع شده است.»

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵ دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب علیرضا خانجی دانشجوی رشته شیمی مقطع دکترا تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: علیرضا خانجی

تاریخ و امضا:

تقدیم به:

روان پاک پدر بزرگوار  
و مادر دلسوز و مهربانم

## تشکر و قدردانی:

اکنون که با عنایت خداوند بزرگ توفیق اتمام این کار پژوهشی و نگارش آن نصیبم گردید اطمینان کامل دارم که انجام این مهم به جز در سایه راهنمایی، مساعدت، و همکاری صمیمانه اساتید، همکاران و دوستان عزیزم محقق نگردیده است و در اینجا وظیفه خود می دانم مراتب امتنان و تشکر قلبی خود را از این بزرگواران داشته باشم:

۱- از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر سیدواقف حسین که مسئولیت راهنمایی پروژه را بر عهده داشتند بسیار سپاسگزارم.

۲- از استاد محترم جناب آقای دکتر محمد قنادی مراغه که تمام مساعی خود را در این رابطه صرف نمودند تا انجام کارهای تحقیقاتی مربوط به این رساله در آزمایشگاه جابرابن حیان انجام گیرد صمیمانه تشکر می نمایم.

۳- از سرور و برادر محترم جناب آقای دکتر میرفضل الله موسوی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس بخاطر زحمات و کمک های بی دریغ شان کمال امتنان را دارم.

۴- مراتب تشکر و قدردانی خود را از کلیه پرسنل گرامی آزمایشگاه جابرابن حیان، سازمان انرژی اتمی ایران بویژه پرسنل محترم بخش آنالیز دستگاهی آقایان محمد دیلمی معزی، سیدجواد احمدی، احمد ابهری، علیرضا نایب پاشایی، محمود فیروززارع، محمدرضا الماسیان، سیدعبدالوحید کلانتری، محمدعلی فیروززارع، محمدرضا رضوانیان زاده، عباس اکبری و بهزاد میانجی و پرسنل بخش اسپکتروسکوپی هسته ای آقایان فرید اصغری زاده و مهدی امیدی تقدیر و تشکر می نمایم.

۵- از هیئت محترم داوری که زحمت مطالعه و بررسی این رساله را متحمل شدند و بنده را از راهنمایی های خود محروم نساختند، بی نهایت سپاسگزارم.

۶- در خاتمه، صمیمانه ترین تشکرهای قلبی خود را به خانواده عزیزم بویژه همسر و برادرم تقدیم می دارم برای تحمل همه سختی ها و کاستی ها.

## چکیده

مقاومت بالای حرارتی و تشعشعی مبادله‌کننده‌های معدنی و گزینش‌پذیری آنها کاربرد و اهمیت این ترکیبات را در صنایع مختلف بویژه در صنایع هسته‌ای روز به روز بیشتر می‌کند و نیاز به تحقیق در این حیطه عملی و کاربردی را روزافزون می‌نماید. کارها و تحقیقات مربوط به این رساله در دو مجموعه از ترکیبات معدنی یعنی سیلیکات‌های معدنی و پلی‌اکسومتالاتها خلاصه می‌شود. در این جا سنتز و رفتار تبادل یونی سیلیکات‌های سریم سه و چهار ظرفیتی مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته و آزمایشها نشان می‌دهد که این ترکیبات دارای رفتار تبادل یونی آمفوتریک می‌باشند و در محیط اسیدی نسبت به بعضی از گونه‌های آنیونی رفتار گزینش‌پذیری دارند. با اعمال شرایط مناسب امکان جداسازی بعضی از رادیونوکلیدها از یکدیگر کاملاً میسر می‌شود. در بین پلی‌اکسومتالاتها نیز سنتز گونه‌هایی از استانیک مولیبدوفسفات و سریک مولیبدوفسفات و استانیک تنگستوسیلیکات انجام گرفته و رفتار تبادل یونی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. اکثر گونه‌های مذکور آمورف می‌باشند ولی تعدادی از آنها نیز دارای ساختار بلوری هستند. با وجود این نمونه‌های مذکور گزینش‌پذیری زیادی نسبت به بعضی از رادیونوکلیدها از خود نشان می‌دهند. گونه‌هایی از استانیک مولیبدوفسفات قابلیت زیادی در جذب رادیونوکلیدهای بسیار خطرناک  $^{137}\text{Cs}$  و  $^{90}\text{Sr}$  حتی در محیط‌های حاوی املاح از خودشان نشان می‌دهد و به همین دلیل برای کاهش این نوع رادیونوکلیدها در پسماند رآکتور هسته‌ای با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر این در جذب رادیونوکلیدهای سری لانتانیدها که دارای نیمه عمر نسبتاً بالا می‌باشند مبادله‌کننده‌ای مناسب محسوب می‌شوند. بررسی رفتار استانیک تنگستوسیلیکات نیز نشان می‌دهد که با تنظیم pH می‌توان گونه‌های سری  $\text{Si}_{11}\text{W}_{39}$  را براحتی سنتز نمود. این ترکیبات دارای قابلیت‌های مورد توجهی اند. بعنوان مثال در جداسازی Ba از Sr و یا Rb از Cs. گونه‌های آمورف این ترکیبات توانایی جالب توجهی در جذب بسیاری از رادیونوکلیدهای خطرناک از خود نشان می‌دهند. مبادله‌کننده سریک مولیبدوفسفات نیز در تفکیک بعضی از رادیونوکلیدهای خطرناک از یکدیگر حائز اهمیت است. در مجموع همه مبادله‌کننده‌های مذکور نسبت به حرارت مقاوم بوده و پایداری بالایی را دارا هستند.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل اول: مقدمه‌ای بر مبادله‌کننده‌های یونی

- ۱-۱ مقدمه ..... ۱
- ۲-۱ تعریف و مفهوم تبادل یون ..... ۳
- ۳-۱ انواع مبادله‌کننده معدنی ..... ۳
- ۴-۱ مقایسه مبادله‌کننده‌های معدنی بارزین‌های مبادله‌کننده آلی ..... ۷
- ۱-۴-۱ پایداری شیمیایی ..... ۷
- ۲-۴-۱ پایداری حرارتی ..... ۸
- ۳-۴-۱ پایداری در برابر تشعشع ..... ۸
- ۴-۴-۱ گزینش پذیری ..... ۸
- ۵-۴-۱ سیمانی کردن ..... ۹
- ۵-۱ شرایط و نحوه تهیه مبادله‌کننده‌های معدنی ..... ۹
- ۶-۱ اثر عملیات هیدروترمال بر مبادله‌کننده‌های معدنی ..... ۹
- ۷-۱ گزینش پذیری در مبادله‌کننده‌های معدنی ..... ۱۰
- ۱-۷-۱ اثر الک‌یونی ..... ۱۲
- ۲-۷-۱ اثر فضایی ..... ۱۳
- ۳-۷-۱ اثر حافظه یون ..... ۱۵



۸-۱	روشهای بررسی ساختار و خواص تبادل یونی ترکیبات معدنی	۱۵
۱-۸-۱	منحنی تیتراسیون pH	۱۷
۲-۸-۱	تجزیه حرارتی	۱۹
۳-۸-۱	روش پرتوایکس	۱۹
۹-۱	تاریخچه و ضرورت استفاده از مبادله کننده های معدنی در نیروگاهها و	۱۹
۱۰-۱	ضرورت سنتز و تهیه مبادله کننده های معدنی جدید	۲۲
	منابع و مأخذ	۲۴

### فصل دوم: سنتز، بررسی خواص شیمیایی و کاربرد تجزیه ای مبادله کننده "استانیک مولیبدوفسفات"

۱-۲	مقدمه	۳۰
۲-۲	بخش تجربی	۳۳
۱-۲-۲	معرفها	۳۳
۲-۲-۲	دستگاهها و تجهیزات	۳۳
۳-۲-۲	تهیه استانیک مولیبدوفسفات	۳۴
۴-۲-۲	ظرفیت تبادل کاتیونی	۳۶
۵-۲-۲	تجزیه عنصری مبادله کننده معدنی	۳۶
۶-۲-۲	تعیین ضرایب تقسیم	۳۶
۳-۲	نتایج	۳۸
۱-۳-۲	بررسی مبادله کننده باروش پرتوایکس	۳۸
۲-۳-۲	طیف جذبی مادون قرمز	۳۸
۳-۳-۲	مطالعه تجزیه حرارتی	۳۸
۴-۳-۲	پایداری شیمیایی	۳۸
۴-۲	بحث و تفسیر نتایج	۳۸
	منابع و مأخذ	۵۲

### فصل سوم: سنتز، بررسی خواص شیمیایی و کاربرد تجزیه‌ای مبادله‌کننده "سریک سیلیکات"

۱-۳ مقدمه	۵۵
۲-۳ بخش تجربی	۵۶
۱-۲-۳ معرفیها	۵۶
۲-۲-۳ وسایل و دستگاهها	۵۶
۳-۲-۳ شرایط سنتز سریک سیلیکات	۵۷
۴-۲-۳ تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی	۵۷
۵-۲-۳ اجزاء ترکیب نمونه‌ها	۵۸
۶-۲-۳ تعیین ضرایب تقسیم	۵۸
۳-۳ نتایج	۵۸
۱-۳-۳ بررسی مبادله‌کننده باروش پرتو-X	۵۸
۲-۳ طیف جذبی مادون قرمز	۵۹
۳-۳-۳ مطالعات تجزیه حرارتی	۵۹
۴-۳-۳ بررسی طیف (MAS NMR) حالت جامد سریک سیلیکات	۵۹
۵-۳-۳ بررسی منحنی تیتراسیون-PH	۵۹
۶-۳-۳ بررسی ظرفیت در pHهای مختلف	۵۹
۷-۳-۳ پایداری شیمیایی	۷۱
۴-۳ بحث و تفسیر	۷۱
منابع و مأخذ	۸۳

### فصل چهارم: سنتز، بررسی خواص شیمیایی و کاربرد تجزیه‌ای مبادله‌کننده جدید "سریک مولیبدوفسفات"

۱-۴ مقدمه	۸۶
۲-۴ بخش تجربی	۸۷
۱-۲-۴ معرفیها	۸۷

۸۸	۳-۲-۴ تهیه سربک مولیبدوفسفات
۹۰	۴-۲-۴ ظرفیت تبادل کاتیونی
۹۱	۵-۲-۴ اجزاء ترکیب نمونه‌ها
۹۱	۶-۲-۴ تعیین ضرایب تقسیم
۹۶	۳-۴ نتایج
۹۶	۱-۳-۴ مطالعات اشعه ایکس
۹۶	۲-۳-۴ طیف جذبی IR
۹۶	۳-۳-۴ مطالعات ترموگراویمتری
۹۶	۴-۳-۴ پایداری شیمیایی
۹۶	۴-۴ بحث نتایج
۱۰۵	منابع و مأخذ

### فصل پنجم: سنتز، بررسی خواص شیمیایی و کاربرد تجزیه‌ای مبادله‌کننده جدید "استانیک تنگستوسیلیکات"

۱۰۹	۱-۵ مقدمه
۱۱۲	۲-۵ بخش تجربی
۱۱۲	۱-۲-۵ معرفیها
۱۱۲	۲-۲-۵ دستگاهها و تجهیزات
۱۱۳	۳-۲-۵ تهیه استانیک تنگستوسیلیکات
۱۱۴	۴-۲-۵ ظرفیت تبادل کاتیونی
۱۱۴	۵-۲-۵ منحنی تیتراسیون pH
۱۱۴	۶-۲-۵ اجزاء ترکیب مبادله‌کننده‌ها
۱۱۶	۷-۲-۵ ضرایب تقسیم (Kd)
۱۱۷	۳-۵ نتایج
۱۱۷	۱-۳-۵ مطالعات اشعه ایکس

۱۱۷.....	۲-۳-۵ طیف جذبی مادون قرمز.....	۱۱۷
۱۱۷.....	۳-۳-۵ مطالعات ترموگراویمتری.....	۱۱۷
۱۱۸.....	۴-۳-۵ پایداری شیمیایی.....	۱۱۸
۱۱۸.....	۴-۵ بحث نتایج.....	۱۱۸
۱۲۷.....	منابع و مأخذ.....	۱۲۷
<b>فصل هشتم: سنتز، بررسی خواص شیمیایی و کاربرد تجزیه‌ای مبادله‌کننده جدید "سیریوس سیلیکات"</b>		
۱۳۱.....	۱-۶ مقدمه.....	۱۳۱
۱۳۲.....	۲-۶ بخش تجربی.....	۱۳۲
۱۳۲.....	۱-۲-۶ معرفیها و مواد شیمیایی.....	۱۳۲
۱۳۲.....	۲-۲-۶ دستگاهها و تجهیزات.....	۱۳۲
۱۳۳.....	۳-۲-۶ روش تهیه سروس سیلیکات.....	۱۳۳
۱۳۶.....	۴-۲-۶ ظرفیت تبادل کاتیونی.....	۱۳۶
۱۳۶.....	۵-۲-۶ منحنی تیتراسیون pH.....	۱۳۶
۱۳۶.....	۶-۲-۶ اجزاء ترکیب مبادله‌کننده‌ها.....	۱۳۶
۱۳۶.....	۷-۲-۶ تعیین ضرایب تقسیم.....	۱۳۶
۱۳۹.....	۳-۶ نتایج.....	۱۳۹
۱۳۹.....	۱-۳-۶ مطالعات اشعه ایکس.....	۱۳۹
۱۳۹.....	۲-۳-۶ طیف مادون قرمز.....	۱۳۹
۱۳۹.....	۲-۳-۷ مطالعات ترموگراویمتری.....	۱۳۹
۱۴۳.....	۴-۶ بحث.....	۱۴۳
۱۵۰.....	منابع و مأخذ.....	۱۵۰
۱۵۴.....	ضمیمه.....	۱۵۴

## فصل اول

مقدمه‌ای بر مبادله کننده‌های یونی

## ۱-۱ مقدمه

پیشینه آگاهی بشر به خواص ترکیبات مبادله کننده معدنی به تاریخ دوران باستان می‌رسد، در نوشته‌های ارسطو اشاره به این شده که عبور آب دریا از خاک توأم با از دست دادن بخشی از نمک آن هست. در آن زمان با حصول به این آگاهی، از خاکها برای تصفیه آب و گرفتن ذرات ریز استفاده می‌کردند. و بدین ترتیب آب سخت را به آبی قابل شرب یا زراعی تبدیل می‌کردند. قرن‌ها بعد آزمایشهای تجربی بدون زمینه تئوری بر روی این ترکیبات آغاز شد، فرانسویس بیکن در ۱۶۲۳ م. روشی را جهت تصفیه آب دریا پیشنهاد داد. اواخر قرن هیجدهم تا اواسط قرن نوزدهم دوران شناخت پدیده جذب در مواد مختلف از جمله خاک بود، تامسون<sup>(۱)</sup> و اسپنس<sup>(۲)</sup> (۱۸۴۵ م.) نقش تبادل کاتیونی یون آمونیوم را با یون کلسیم در حین عبور سولفات آمونیوم از ستون حاوی خاک تشریح کردند. از اواسط قرن نوزدهم بررسی‌های علمی در باب مبادله کننده‌های معدنی آغاز شد. بین سالهای ۱۸۵۰ تا ۱۸۵۵ م. وی<sup>(۳)</sup> نتایج بررسیهای جامع خود را در تعدادی مقاله به معرض عموم قرار داد. در مقالات مذکور اثبات تبادل کاتیونی در خاک و وابستگی سرعت تبادل به غلظت بیان شده است. ایچ هورن<sup>(۴)</sup> (۱۸۸۵ م.) رفتار واکنش‌های برگشت پذیر تبادل کاتیونی در خاک را اثبات کرد و بودکر<sup>(۵)</sup> در ۱۸۵۹ م. رابطه‌ای تجربی برای رفتار تعادلی مبادله کننده‌های معدنی پیشنهاد کرد. هارم و رامپلر<sup>(۶)</sup> به ترتیب در ۱۸۹۶ و ۱۹۰۳ م. استفاده از آلومینوسیلیکاتهای طبیعی و سنتزی را برای خالص سازی شیره چغندر پیشنهاد کردند. کوت<sup>(۷)</sup> و گانز<sup>(۸)</sup> سنتز و کاربردهای تکنیکی ترکیبات مبادله گر کاتیونی را در اوایل قرن حاضر توسعه دادند. گانز اصطلاح پرموتیت را بکار برد که اطلاق به نوعی از

Spence - ۲	Thompson - ۱
Eichhorn - ۴	Way - ۳
Harm & Rumpler - ۶	Budker - ۵
Gans - ۸	Cvet - ۷

آلومینوسیلیکاتهای آمورف بود. بعدها این ترکیبات به علت ظرفیت کم تبادل یونی و محدود بودن ناحیه کاری یعنی منطقه pH خنثی و همچنین مقاومت پایین شیمیایی و مکانیکی اشان که در عمل با آن مواجه بودند، جایگاه مناسبی در صنعت برای خود باز نکردند. بین سالهای ۱۹۳۰ تا اواخر ۱۹۴۰م. بیشترین توجه به ترکیبات مبادله کننده آلی بوده است. زیرا معایی که در ذیل به آنها اشاره شده، میل به استفاده از مبادله کننده های آلی را افزونتر کرده بود.

۱- ظرفیت نسبتاً کم تبادل یونی مبادله کننده های طبیعی

۲- مقاومت سایشی کم زئولیتها

۳- خاکهای معدنی تمایل به پیتید شدن دارند به عبارت دیگر میل به تشکیل کلوئید در بعضی از محلولها از خود نشان می دهند.

۴- ترکیبات مبادله کننده طبیعی در محیطهای اسیدی و بازی بصورت جزئی تجزیه می شوند.

سالهای آغازین ۱۹۵۰م. توجه دوباره به ترکیبات معدنی می باشد. ایده اصلی در این دوره این بود که اسکلت محکم ترکیبات معدنی را جایگزین ساختار ضعیف ترکیبات آلی نمایند. که در برابر تشعشع مقاومت کمتری دارند. سالهای مذکور همزمان با رشد صنایع هسته ای در کشورهای صنعتی بود. پیشتاز مؤسسات تحقیقاتی، آزمایشگاه ملی اوکریچ در امریکا به رهبری کراوس<sup>(۱)</sup> و مؤسسه هارول در انگلیس، به سرپرستی آمفلت<sup>(۲)</sup> بوده اند. در سالهای ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰م. تحقیق بر روی نسل جدیدی از ترکیبات معدنی که ساختار بلورین داشتند در مراکز تحقیقاتی دیگر از جمله مهمترین آنها دانشگاه تکزاس به رهبری کلیرفیلد<sup>(۳)</sup> و در ایتالیا به رهبری آلبرتی<sup>(۴)</sup> توسعه یافت. این رده از ترکیبات مقاومت بیشتری نسبت به محیط اسیدی و بازی در مقایسه با ترکیبات آمورف از خود نشان می دادند. در این مقطع علاوه بر بررسی بر روی ساختار ترکیبات، خواص فیزیکوشیمیایی آنها نیز مورد توجه بود. میزان توجه به موارد فوق در دو دهه گذشته نیز چشمگیر بوده و آمار بیانگر افزایش توجه در این زمینه تحقیقاتی می باشد (۱-۳).

Amphlett - ۲

Alberti - ۴

Kraus - ۱

Clearfield - ۳