



دانشگاه زنجان

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد (MSc)

رشته شیمی، گرایش تجزیه

کاربرد مایع‌های یونی به عنوان حلال سبز در استخراج یوروپیم و توریم با استفاده از لیگاندهای فسفردار

زینت کرم‌زاده

استاد راهنما:

دکتر محمدرضا یافتیان

استاد مشاور:

زهرا شیرینی یکتا

پاییز ۱۳۹۰

چکیده

جداسازی درون‌گروهی و میان‌گروهی لانتانیدها و اکتینیدها از فرآیندهای مهم در مدیریت و انبار کردن ضایعات رادیواکتیو صنایع هسته‌ای محسوب می‌گردند. در آزمایشگاه‌های معمولی اغلب جهت مطالعه‌ی این گونه جداسازی‌ها، یون یوروپیم (III) به عنوان الگوی از اکتینیدهای سه ظرفیتی و لانتانیدها و یون توریم (IV) به عنوان الگوی از اکتینیدهای چهار ظرفیتی بررسی می‌شود. مایع‌های یونی با داشتن خواص منحصر بفرد، جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی در فرآیندهای مختلف جداسازی و استخراج هستند.

در این مطالعه ابتدا اثر pH در استخراج یون‌های یوروپیم (III) و توریم (IV) با استفاده از لیگاند فسفریله جدید با نام بیس (کلروفسفریلات) دکاهیدرو-۲،۴-دی (۲-هیدروکسی-فنیل) بنزو[دسیل] [۶،۳،۱] اگزا دی‌آزپین (DPO) و دو حلال یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزاfluورو فسفات، $[IL_1][C_4mim][PF_6]$ ، و ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزاfluورو فسفات، $[IL_2][C_6mim][PF_6]$ ، از فاز آبی مورد بررسی قرار گرفت. به کمک روش تحلیل داده‌های لگاریتمی، کمپلکس‌های استخراج‌شونده برای یون‌های یوروپیم به صورت ۱:۱ (فلز به لیگاند) با IL_1 و برای یون‌های توریم به صورت ۳:۱ (فلز به لیگاند) با IL_1 (در $pH=2$) و IL_2 می‌باشد.

در ادامه تأثیر پارامترهای مؤثر در بهبود کارایی استخراج از قبیل زمان تعادل، غلظت لیگاند، غلظت الکتروولیت مورد بررسی قرار گرفت و خواص استخراجی مایع‌های یونی با حلال‌های آلی و لیگاند DPO با دیگر لیگاندهای فسفریله مقایسه شد. اثر دما نیز بر فرآیند استخراج مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی توابع ترمودینامیکی ΔS° ، ΔG° ، ΔH° به دست آمده نشان داد فرآیند استخراج هر دو یون فلزی در مایع یونی IL_2 و یون‌های یوروپیم در IL_1 گرماگیر و استخراج یون‌های توریم به درون فاز IL_1 گرمازا می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: مایع‌های یونی، لیگاند فسفریله، استخراج مایع-مایع، یون یوروپیم (III)، یون توریم (IV).

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
I	چکیده
II	پیش‌گفتار
فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات گذشته	
۱	۱-۱ شیمی لانتانیدها و اکتنیدها
۳	۲-۱ روش‌های جداسازی لانتانیدها و اکتنیدها
۴	۱-۲-۱ رسوب‌گیری
۵	۲-۲-۱ تبادل یون
۶	۳-۱ استخراج حلالی (استخراج مایع-مایع)
۸	۱-۳-۱ یادآوری اصطلاحات و تعاریف عمومی در فرآیند استخراج
۹	۲-۳-۱ انتخاب حلال
۱۰	۳-۳-۱ مکانیسم فرآیندهای استخراج
۱۰	۱-۳-۳-۱ استخراج به روش حلال‌پوشی (استخراج با لیگاند خنثی)
۱۲	۲-۳-۳-۱ استخراج به روش تعویض کاتیون (استخراج با لیگاند اسیدی)
۱۳	۳-۳-۳-۱ استخراج به روش تعویض آنیون
۱۳	۴-۳-۳-۱ استخراج با تشکیل جفت یون
۱۴	۵-۳-۳-۱ استخراج تعاونی
۱۶	۴-۱ استخراج فاز جامد
۱۶	۵-۱ معرفی مایع‌های یونی (ILs)

- ۱۹ ۱-۵-۱ تاریخچه مایع‌های یونی
- ۲۰ ۲-۵-۱ خواص و مزایای مایع‌های یونی
- ۲۳ ۳-۵-۱ کاربردهای عمومی و تجزیه‌ای مایع‌های یونی
- ۲۸ ۴-۵-۱ چالش‌های استفاده از مایع‌های یونی
- ۲۹ ۶-۱ مروری بر برخی مطالعه‌های استخراج حلالی فلزهای مختلف با استفاده از مایع‌های

یونی

- ۳۱ ۷-۱ مروری بر برخی مطالعه‌های استخراج حلالی لانتانیدها و اکتینیدها با استفاده از مایع‌های یونی
- ۳۶ ۸-۱ معرفی کار حاضر

فصل دوم: بخش تجربی

- ۳۸ ۱-۲ مواد و دستگاه‌های مورد استفاده در آزمایش‌های استخراج مایع-مایع
- ۳۹ ۲-۲ تهیه محلول‌های مادر توریم نیترات و یوروپیم نیترات
- ۳۹ ۳-۲ استاندارد کردن محلول‌های یوروپیم و توریم
- ۴۰ ۴-۲ روش تهیه بافر با pH برابر با ۲/۸
- ۴۰ ۵-۲ روش انجام آزمایش‌های استخراج
- ۴۱ ۶-۲ اندازه‌گیری یوروپیم و توریم به روش اسپکتروفتومتری

فصل سوم: نتایج و بحث

- ۴۳ ۱-۳ بررسی اثر pH در استخراج یون‌های یوروپیم (III) و توریم (IV) با استفاده از لیگاند DPO و مایع‌های یونی IL_1 و IL_2
- ۴۶ ۲-۳ بررسی اثر زمان تعادل دو فاز آبی و آلی بر استخراج یون‌های یوروپیم (III) و

توریم (IV)

- ۳-۳ بررسی اثر غلظت سدیم نیترات بر استخراج یون‌های یوروپیم (III) و توریم (IV) ۵۱
- ۴-۳ بررسی اثر غلظت لیگاند *DPO* در استخراج یون‌های یوروپیم (III) و توریم (IV) ۵۶
- ۵-۳ تعیین استوکیومتری گونه‌های استخراج‌شونده به فاز آلی ۶۰
- ۶-۳ بررسی اثر غلظت نیتریک اسید در فاز آبی بر استخراج یون‌های یوروپیم (III) و ۶۹

توریم (IV)

- ۷-۳ مطالعه ترمودینامیک استخراج یون‌های یوروپیم و توریم توسط لیگاند *DPO* در ۷۳

مایع‌های یونی

- ۸-۳ بررسی اثر تغییر نسبت حلال (دی‌کلرو متان به مایع یونی) در فاز آلی بر استخراج ۸۰

یون‌های یوروپیم (III) و توریم (IV)

- ۹-۳ بررسی اثر نوع حلال در فاز آلی بر استخراج یون‌های یوروپیم (III) و توریم (IV) ۸۴
- ۱۰-۳ بررسی اثر نوع لیگاند در فاز آلی بر استخراج یون‌های یوروپیم (III) و توریم (IV) ۸۷
- ۱۱-۳ مطالعه استخراج رقابتی یون‌های توریم، لانتانیم، یوروپیم و اربیم ۹۰

۱۲-۳ نتیجه‌گیری ۹۴

۱۳-۳ پیشنهادها ۹۵

- ۹۶ مراجع

III

چکیده انگلیسی

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان	شکل
۱۸	ساختار رایج‌ترین کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در مایع‌های یونی	۱-۱
۱۹	ساختار نفت قرمز (اولین مایع یونی شناخته شده)	۲-۱
۳۰	ساختار مایع‌های یونی $[C_4mim][PF_6]$ ، $[C_6mim][PF_6]$ و $[C_8mim][PF_6]$	۳-۱
۳۳	ساختار مایع یونی $[C_4mim][NTf_2]$	۴-۱
۳۷	ساختار لیگاند DPO	۵-۱
۳۷	ساختار مایع‌های یونی به کار رفته در کار حاضر ($[C_4mim][PF_6]$ و $[C_6mim][PF_6]$)	۶-۱
۴۱	ساختار معرف آرسناز و III	۱-۲
۴۴	اثر pH در استخراج یون‌های یوروپیم در مایع‌های یونی IL_1 و IL_2 توسط لیگاند DPO	۱-۳
۴۵	اثر pH در استخراج یون‌های توریم در مایع‌های یونی IL_1 و IL_2	۲-۳
۴۸	اثر زمان تعادل در استخراج یون‌های یوروپیم در مایع‌های یونی IL_1 و IL_2 توسط لیگاند DPO	۳-۳
۴۹	اثر زمان تعادل در استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_1	۴-۳
۵۰	اثر زمان تعادل در استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_2 توسط لیگاند DPO	۵-۳
۵۲	اثر غلظت الکترولیت در استخراج یون‌های یوروپیم در مایع یونی IL_1 توسط لیگاند DPO	۶-۳
۵۳	اثر غلظت الکترولیت در استخراج یون‌های یوروپیم در مایع یونی IL_2 توسط لیگاند DPO	۷-۳
۵۴	اثر غلظت الکترولیت در استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_1	۸-۳
۵۵	اثر غلظت الکترولیت در استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_2	۹-۳

۵۶	اثر غلظت لیگاند DPO در استخراج یون‌های یوروپیم در مایع یونی IL_1	۱۰-۳
۵۷	اثر غلظت لیگاند DPO در استخراج یون‌های یوروپیم در مایع یونی IL_2	۱۱-۳
۵۸	اثر غلظت لیگاند DPO در استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_1	۱۲-۳
۵۹	اثر غلظت لیگاند DPO در استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_2	۱۳-۳
۶۳	تعیین استوکیومتری کمپلکس استخراج شده به فاز IL_1 در استخراج یون‌های یوروپیم توسط لیگاند DPO	۱۴-۳
۶۴	تعیین استوکیومتری کمپلکس استخراج شده به فاز IL_2 در استخراج یون‌های یوروپیم توسط لیگاند DPO	۱۵-۳
۶۵	تعیین استوکیومتری کمپلکس استخراج شده به فاز IL_1 در استخراج یون‌های توریم در $pH=2$ توسط لیگاند DPO	۱۶-۳
۶۶	تعیین استوکیومتری کمپلکس استخراج شده به فاز IL_1 در استخراج یون‌های توریم در $pH>2$	۱۷-۳
۶۷	تعیین استوکیومتری کمپلکس استخراج شده به فاز IL_2 در استخراج یون‌های توریم توسط لیگاند DPO	۱۸-۳
۷۰	اثر غلظت نیتریک اسید در استخراج یون‌های یوروپیم در مایع یونی IL_1 توسط لیگاند DPO	۱۹-۳
۷۱	اثر غلظت نیتریک اسید در استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_1	۲۰-۳
۷۲	اثر غلظت نیتریک اسید در استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_2 توسط لیگاند DPO	۲۱-۳
۷۴	مطالعه‌ی ترمودینامیک استخراج یون‌های یوروپیم در مایع یونی IL_1 توسط لیگاند DPO	۲۲-۳
۷۵	مطالعه‌ی ترمودینامیک استخراج یون‌های یوروپیم در مایع یونی IL_2 توسط لیگاند DPO	۲۳-۳
۷۶	مطالعه‌ی ترمودینامیک استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_1 در $pH=2$ توسط لیگاند DPO	۲۴-۳
۷۷	مطالعه‌ی ترمودینامیک استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_1 در $pH>2$	۲۵-۳
۷۸	مطالعه‌ی ترمودینامیک استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_2 توسط لیگاند DPO	۲۶-۳
۸۱	اثر تغییر نسبت حلال در فاز آلی در استخراج یون‌های یوروپیم در مایع یونی IL_1 توسط لیگاند DPO	۲۷-۳

۸۲	اثر تغییر نسبت حلال در فاز آلی در استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_1	۲۸-۳
۸۳	اثر تغییر نسبت حلال در فاز آلی در استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_2	۲۹-۳
۸۵	اثر نوع حلال در فاز آلی در استخراج یون‌های یوروپیم توسط لیگاند DPO	۳۰-۳
۸۶	اثر نوع حلال در فاز آلی در استخراج یون‌های توریم	۳۱-۳
۸۸	اثر نوع لیگاند در استخراج یون‌های یوروپیم در مایع‌های یونی IL_1 و IL_2	۳۲-۳
۸۹	اثر نوع لیگاند در استخراج یون‌های توریم در مایع یونی IL_2	۳۳-۳
۹۱	استخراج رقابتی یون‌های توریم و یوروپیم در مایع‌های یونی IL_1 و IL_2 توسط لیگاند DPO	۳۴-۳
۹۲	استخراج رقابتی یون‌های توریم، لانتانیم، یوروپیم و اربیم در مایع‌های یونی IL_1 و IL_2 توسط لیگاند DPO	۳۵-۳

فهرست جدول‌ها



صفحه	عنوان	جدول
۷۹	داده‌های ترمودینامیکی استخراج یون‌های یوروپیم و توریم در مایع‌های یونی IL_1 و IL_2 توسط لیگاند DPO	۱-۳
۹۳	نتایج مربوط به استخراج رقابتی یون‌های توریم، لانتانیم، یوروپیم و اربیم در مایع‌های یونی IL_1 و IL_2 توسط لیگاند DPO	۲-۳

پیش‌گفتار

از زمانی که بشر به دانش و فناوری استفاده از انرژی هسته‌ای دست یافت حدود نیم قرن می‌گذرد. هم‌اکنون دانش و فن استفاده از مواد رادیواکتیو در سه بخش صنعت، خدمات و کشاورزی کاربرد دارد. هم‌زمان با فعالیت نیروگاه‌های هسته‌ای مقادیر قابل توجهی از بقایا و پسماندهای هسته‌ای تولید می‌شوند که نه تنها روز به روز زیاد می‌شوند بلکه تا هزاران سال هم رادیواکتیو باقی می‌مانند. بنابراین یکی از مهم‌ترین مسائل ایمنی و چالش اصلی کشورهای دخیل در فناوری هسته‌ای یافتن راهی برای جلوگیری از تابش زباله‌های هسته‌ای است. در این میان جداسازی درون-گروهی و میان‌گروهی لانتانیدها و اکتینیدها از فرایندهای مهم و پیچیده در مدیریت و انبارکردن ضایعات رادیواکتیو صنایع هسته‌ای محسوب می‌گردند. مایع‌های یونی نسل جدیدی از حلال‌های سبز هستند که بسیاری از مضرات حلال‌های آلی را ندارند و از طرفی به راحتی بازیافت هستند و در بسیاری از روش‌های جداسازی استفاده می‌شوند. بدون شک استخراج حلالی یکی از تواناترین روش‌های جداسازی در هر دو بخش فعالیت‌های علمی و صنعتی است که البته موفقیت این روش به طور مستقیم به نوع لیگاند مورد استفاده بستگی دارد. در این پژوهش تلاش شده است، خواص استخراجی حلال‌های یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزاfluورو فسفات، $[C_4mim][PF_6]$ (IL₁)، و ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزاfluورو فسفات، $[C_6mim][PF_6]$ (IL₂)، و لیگاند فسفریله جدید (DPO) در مقابل یون‌های یوروپیم (الگویی از لانتانیدها) و توریم (نمادی از اکتینیدهای چهار ظرفیتی) مورد بحث و بررسی قرار گیرد.

۲۸ عنصر در پایین جدول تناوبی قرار داده شده‌اند تا از عریض شدن زیاده از حد و بد شکل شدن این جدول جلوگیری شود. به این عناصر که به ظاهر از بقیه جدا شده‌اند، لانتانیدها و اکتنیدها گفته می‌شود. در این فصل ضمن ارائه خلاصه‌ای از شیمی این عناصر، به اهمیت روش استخراج در جداسازی این یون‌ها و انگیزه‌ی طراحی و اجرای این پایان‌نامه پرداخته می‌شود.

۱-۱ شیمی لانتانیدها و اکتنیدها

چهارده عنصر بین لانتانیم و هافنیم قرار گرفته‌اند که عنصرهای موسوم به لانتانیدها را تشکیل می‌دهند. در این عناصر اوربیتال‌های $4f$ در حال پر شدن است و خواص شیمیایی مشابه با عنصر لانتانیم از خود نشان می‌دهند. از سوی دیگر به مجموعه عنصرهای جدول تناوبی که در زیر لانتانیدها قرار دارند، اکتنیدها گفته می‌شود. این گروه از عناصر بعد از عنصر اکتینیم قرار گرفته‌اند و شباهت خیلی نزدیکی نیز به آن ندارند. در هر یک از عنصرهای این خانواده بخشی از اوربیتال‌های $5f$ اشغال شده‌اند. گاهی لانتانیدها و اکتنیدها را عنصرهای خانواده‌ی f یا عنصرهای خاک‌های کمیاب نیز می‌نامند.

شکل اوربیتال‌های f به گونه‌ای است که حفاظت یک الکترون از تأثیر بار هسته توسط سایر الکترون‌ها بسیار کم است. این ویژگی موجب می‌شود با افزایش عدد اتمی و بار هسته، بار مؤثر هسته‌ی این عناصر بر الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت افزایش یابد. این عمل باعث می‌شود که در گروه لانتانیدها از لانتانیم تا لوتتیم کاهش در شعاع اتم‌ها یا یون‌ها به وجود آید. جمع این کاهش‌های

متوالی در این گروه، انقباض لانتانیدی نامیده شده است. این انقباض اثر قابل توجهی بر شعاع عنصرهای بعدی دارد به طوری که این شعاعها از مقدارهای پیش‌بینی شده بر اساس افزایش عدد اتمی کوچک‌تر است. همین ویژگی در گروه اکتینیدها نیز مشاهده می‌شود [۲ و ۱]. منبع اصلی عنصرهای لانتانیدی و اکتینیدی، کانی‌های مونازیت و بستناسیت است. کشور چین فراوان‌ترین منبع خاک‌های کمیاب در جهان را داراست [۳].

لانتانیدها و اکتینیدها کاربرد وسیعی در صنایع مختلف دارند. از جمله این موارد می‌توان به کاربرد آنها در صنایع نفت و پتروشیمی به عنوان کاتالیزگر فرآیند کراکینگ، صنایع کشاورزی، دارویی، هسته‌ای، سرامیک و شیشه اشاره داشت. این عنصرها فرآورده‌های شکافت هسته‌ای هستند که این موضوع جداسازی آنها را نیز با اهمیت ساخته است.

از جمله کاربردهای مهم اکتینیدها استفاده از آنها به عنوان سوخت هسته‌ای است. توریم، اورانیوم و پلوتونیم متداول‌ترین سوخت‌های هسته‌ای هستند که در راکتورهای اتمی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به دلیل خاصیت پرتوزایی و نیم عمر طولانی این عنصرها، وجود آنها در پساب‌های هسته‌ای می‌تواند سبب آلودگی شدید زیست محیطی شود. این امر موجب شده است که تصفیه‌ی این پساب‌های پرتوزا در صنایع انرژی هسته‌ای به دغدغه‌ی مهمی برای مدیران این صنایع مبدل شود. از کاربردهای دیگر این فلزها می‌توان به استفاده از توریم در صنایع سرامیک و آلیاژ منیزیم و توریم در الکترودهای جوشکاری اشاره کرد [۲ و ۱].

کاربرد فراوان و مشکلاتی که همراه با عنصرهای خاک‌های کمیاب است، باعث شده تا جداسازی درون‌گروهی و میان‌گروهی لانتانیدها و اکتینیدها همواره مورد توجه باشد. برخی از روش‌های جداسازی در بخش بعدی اشاره شده است.

۲-۱ روش‌های جداسازی لانتانیدها و اکتنیدها

جداسازی مواد شاخه‌ای از علم شیمی تجزیه است که از دیر باز مورد توجه بوده و در حال حاضر با پیشرفت‌ها و تحولاتی که در این زمینه صورت گرفته، روش‌های متنوع، سریع و دقیقی برای این منظور به وجود آمده است. فرآیندهای جداسازی در علوم و صنعت اهمیت ویژه‌ای دارند. روش‌های گوناگون جداسازی در دوره‌های مختلف تکمیل و تصحیح شده و می‌شوند. یافتن شیوه‌های جدید جداسازی هم‌گام با گسترش نیازها و بهبود روش‌ها از اهمیت خاصی برخوردار است [۴]. انتخاب روش جداسازی برای هر فرآیند به عوامل گوناگونی بستگی دارد. تمامی روش‌های جداسازی در همه موارد قابل استفاده نبوده و باید بهترین روش‌ها را انتخاب نمود.

جداسازی عنصرهای لانتانیدی با توجه به خواص شیمیایی نزدیک آن‌ها از مشکل‌ترین جداسازی‌ها است. در صنعت از دو روش استخراج، عملیات اسیدی و عملیات بازی، برای جداسازی آن‌ها از کانی‌های مربوط استفاده می‌شود. هر دو شیوه که برای به دست آوردن نمونه‌های خالص از هر یک از این عنصرها بکار گرفته می‌شوند، روش‌های پیچیده‌ای هستند.

از آن‌جا که در پساب صنایع هسته‌ای عنصرهای اکتنیدی وجود دارند و تعداد زیادی از این عنصرها پرتوزا هستند، پس از جمع‌آوری این پساب‌ها عنصرهای پرتوزا با نیم عمر بلند را جدا کرده، با تاباندن تابش α و نوترون‌های پرنرژی آن‌ها را به عنصرهایی با نیم عمر کوتاه تبدیل می‌کنند و به صورت ویژه در محل مناسبی مدفون می‌کنند [۲]. عنصرهای لانتانیدی در حدود ۳۰ درصد جرم کلی پسماندهای هسته‌ای را شامل می‌شوند که این مقدار حدود ۲۵-۲۰ برابر اکتنیدهای موجود در این پسماندها است [۵]. لانتانیدها با جذب تابش α و نوترون‌های پرنرژی، بازده فرآیند شکست اکتنیدهای با نیم عمر بلند به گونه‌های با نیم عمر کوتاه را کاهش می‌دهند. این موضوع به جداسازی این عنصرها اهمیت ویژه‌ای می‌بخشد.

جداسازی درون‌گروهی و میان‌گروهی عنصرهای لانتانیدی و اکتنیدی با توجه به شعاع یونی نزدیک و خواص شیمیایی بسیار مشابه آن‌ها و اسیدی بودن محیط پسماندهای هسته‌ای حاوی این

عنصرها، یکی از مشکل‌ترین جداسازی‌ها است. این موضوع موجب شده است تا جداسازی این عنصرها مورد توجه گروه‌های تحقیقاتی مختلفی قرار داشته باشد. با این حال محدودیت استفاده از عنصرهای پرتوزا موجب شده است تا در بسیاری از مطالعات جداسازی، دو عنصر یوروپیم (III) و لانتانیم (IV) به عنوان عنصرهای الگو مورد استفاده قرار گیرند. این عنصرها ضمن اینکه پرتوزا نیستند و در آزمایشگاه‌های معمولی قابلیت استفاده دارند، به ترتیب نماینده عنصرهای لانتانیدی و اکتنیدی هستند. از سوی دیگر خواص نزدیک یوروپیم (III) به اکتنیدهای سه ظرفیتی موجب می‌شود تا این مطالعات به نوعی با جداسازی درون‌گروهی اکتنیدها نیز ارتباط پیدا کند.

روش‌های رسوب‌گیری، تبادل یون و استخراج حلالی از روش‌های جداسازی لانتانیدها و اکتنیدها به شمار می‌آیند [۶]. دو روش رسوب‌گیری و تبادل یون به صورت خلاصه در این بخش معرفی شده‌اند، در بخش بعد کاربرد روش استخراج حلالی به صورت مشروح مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۱-۲-۱ رسوب‌گیری

در روش رسوب‌گیری، گونه مورد نظر به رسوبی کم محلول تبدیل می‌شود که پس از صاف کردن و شست‌وشو، می‌توان رسوب را جدا کرد. با انتخاب یک واکنش‌گر و شرایط مناسب می‌توان از این روش در جداسازی لانتانیدها و اکتنیدها استفاده کرد. یون‌های اکسالات، فلوئورید و هیدروکسید از جمله آنیون‌هایی هستند که برای رسوب دادن لانتانیدها و اکتنیدها مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

در جداسازی لانتانیدها با اکسالات، pH در حدود ۱-۳ تنظیم می‌شود. توریم نیز در همین شرایط رسوب می‌کند، با بکارگیری اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید ($pH=۲/۳$) این مزاحمت رفع می‌شود. از فلوئورید برای رسوب دادن این عنصرها در یک محیط اسیدی‌تر استفاده می‌شود [۷].

در میان اکتنیدها، توریم به صورت هیدروکسید توسط آمونیاک ($pH > 4$) جدا می‌شود. یکی دیگر از این روش‌ها، جداسازی توریم به صورت رسوب توریم یدات در محیط نیتریک اسید یک مولار و در حضور هیدروژن پراکسید است. در هر دو روش رسوب‌گیری، یون‌های لانتانیدی دیگر نیز رسوب تشکیل می‌دهند [۸].

از آنجایی که در روش‌های رسوب‌گیری برای دستیابی به اکتنیدها و لانتانیدهای با خلوص زیاد باید فرآیند چندین بار تکرار شود و همچنین گزینش‌پذیری این روش‌ها کم بوده و نیازمند رسوب‌دهنده‌های گزینش‌پذیر است، لذا این روش‌ها چندان مناسب نیستند و شیوه‌های دیگری چون تبادل یون و استخراج جایگزین آن‌ها شده‌اند [۹].

۲-۲-۱ تبادل یون

روش تبادل یون برای جداسازی لانتانیدها و اکتنیدها کارایی بالاتری نسبت به روش رسوب‌گیری دارد. کاربرد عمده این روش در جداسازی عنصرهای اکتنیدی پس از پلوتونیم است [۹]. در این تکنیک از ستون‌های تبادل‌گر یون استفاده می‌شود. این روش شامل دو مرحله است. در مرحله نخست جذب نمونه روی تبادل‌گر (جایگزین کردن نمونه با کاتیون یا آنیون تبادل‌گر) صورت می‌گیرد، سپس شست‌وشوی ستون تبادل یون با یک حلال مناسب برای جداسازی نمونه از ستون انجام می‌گیرد. این تبادل‌گرها می‌توانند کلریدریک اسید، سیتریک اسید و یا گلیکولیک اسید باشند [۶].

اکتنیدها را می‌توان با استفاده از محلول شویش کلریدریک اسید یا لیتیم کلرید ۱۰ مولار از لانتانیدها جدا کرد، این جداسازی به این علت ممکن است که یون‌های اکتنیدی در مقایسه با لانتانیدها کمپلکس‌های پایدارتری با آنیون‌های کلرید تشکیل می‌دهند. پس می‌توان اکتنیدها را از رزین‌های تبادل‌گر کاتیونی جداسازی، یا کمپلکس‌های آنیونی آن‌ها را بر روی رزین‌های تبادل‌گر آنیونی جذب کرد. همچنین با این روش افزون بر جداسازی بین‌گروهی می‌توان یک جداسازی

درون‌گروهی نیز انجام داد [۱]. استفاده از رزین‌های تبادل‌گر یون در جداسازی لانتانیدها و اکتینیدها گزینش‌پذیرتر از روش رسوب‌گیری است و صنعتی کردن آن نیز ساده است. ظرفیت پایین رزین از عیب‌های این روش می‌باشد که به منظور رفع این مشکل به ستون‌های بزرگ نیاز است. فناوری استخراج حلالی به دلیل کارایی بالا، سادگی روش، ارزانی، غیر پیچیده بودن وسایل مورد نیاز و بالاخره تنوع موارد کاربرد آن، جایگزین خوبی برای دو روش یاد شده می‌تواند باشد [۱۰] که در ادامه به آن پرداخته می‌شود.

۳-۱ استخراج حلالی (استخراج مایع - مایع)

استخراج حلالی یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌های جداسازی در مطالعات بنیادی و همچنین صنعتی است. حدود یک صد سال پیش، برتوله و همکارانش [۱۱] اولین بار ادعا کردند که قانون مشخصی بر توزیع یک فلز بین دو فاز غیر قابل امتزاج حاکم است. در سال ۱۹۴۰ میلادی لزوم جدا کردن و بازیافت مواد پرتوزا مقدمه‌ای بر کاربرد استخراج با حلال در مقیاس وسیع و صنعتی شد.

در روش استخراج حلالی یک جزء بین دو فاز غیر قابل امتزاج توزیع می‌گردد و در اغلب موارد یکی از فازها آبی است. توزیع یک گونه بین دو فاز آلی و آبی می‌تواند به دو شیوه انجام شود. در روش اول توزیع با یک مکانیسم فیزیکی صورت می‌گیرد، به این ترتیب که جسم مورد نظر با توجه به حلالیت در دو حلال غیر قابل امتزاج توزیع می‌شود، به این فرآیند استخراج ساده گفته می‌شود. توزیع مولکولی بنزن بین آب و سیکلوهگزان نمونه‌ای از یک فرآیند استخراج ساده است. در روش دوم از یک عامل استخراج‌کننده (لیگاند) استفاده می‌شود. این لیگاند از طریق برهم‌کنش با گونه استخراج‌شونده موجب افزایش خاصیت آلی‌دوستی و انتقال این گونه به فاز آلی می‌شود. به این روش استخراج تسهیل شده می‌گویند [۱۲].

همان‌طور که اشاره شد یکی از فازها در فرآیند استخراج فاز آبی است. میل ترکیبی و برهم-کنش‌های بین گونه مورد نظر و مولکول‌های آب عامل مهمی در توزیع گونه است، لذا باید عواملی که باعث افزایش آب‌پوشیده شدن گونه می‌شوند را کاهش داد. اندازه یون، بار الکتریکی گونه، ماهیت قطبی بودن نمونه، وجود اتم‌های الکترونگاتیو در گونه و فعالیت مولکول‌های آب از جمله این عوامل می‌باشد. ماهیت غیرقطبی بیشتر، بار الکتریکی کمتر و اندازه یون بزرگ‌تر گونه از عوامل مهمی هستند که سبب تسهیل انتقال گونه استخراج‌شونده از فاز آبی به فاز آلی می‌شود. حضور اتم‌های الکترونگاتیو در گونه استخراج‌شونده می‌تواند موجب برهم‌کنش‌هایی از نوع پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب شده و به دلیل افزایش آب‌پوشی سبب کاهش بازده استخراج شود. یک روش متداول جهت کاهش فعالیت مولکول‌های آب استفاده از الکترولیت‌های خنثی در فاز آبی است. نمک‌هایی مانند سدیم کلرید، پتاسیم نیترات، سدیم پرکلرات از جمله نمک‌هایی هستند که در روش‌های استخراج مایع به عنوان الکترولیت خنثی و به منظور کاهش میزان آب‌پوشی جسم مورد استخراج مورد استفاده قرار می‌گیرند. توزیع گونه بین دو فاز به دو عامل طبیعت گونه و نوع فرآیند استخراج بستگی دارد. توزیع یک ماده حل شده شیمیایی بین دو فاز از قوانین تعادل شیمیایی پیروی می‌کند. هنگامی که عمل هم‌زدن به شدت انجام می‌شود دو فاز غیر قابل امتزاج تشکیل یک امولسیون موقت می‌دهند که سطح تماس زیادی را برای انتقال جرم سریع ماده حل شده از یک فاز به فاز دیگر فراهم می‌کند [۱۳].

استخراج مایع-مایع می‌تواند برای آماده‌سازی، خالص‌سازی، تغلیظ و جداسازی در مقیاس کوچک و همچنین مقیاس صنعتی بکار رود [۴]. این روش همچنین در شیمی هسته‌ای و فناوری جداسازی رادیوایزوتوپ‌ها، به منظور بازیابی و غنی‌سازی سوخت‌های هسته‌ای نقش بسیار مهمی ایفا می‌کند [۱۰].

۱-۳-۱ یادآوری اصطلاحات و تعاریف عمومی در فرآیند استخراج [۱۴ و ۱۳]

نرنست^۱ در سال ۱۸۹۱ اولین عبارت قانون توزیع را ارائه داد. او نشان داد که یک ماده حل شده بین دو مایع غیر قابل امتزاج به نحوی توزیع می‌شود که نسبت غلظت‌ها در تعادل در دمای ویژه ثابت باشد:

$$\frac{[A]_2}{[A]_1} = \text{ثابت} \quad (1-1)$$

$[A]_1$ و $[A]_2$ نشان‌دهنده غلظت ماده حل شده A به ترتیب در فازهای ۱ و ۲ است. برای تعادلاتی که در فرآیندهای تفکیک و تجمع در فازها برقرار شود، ضریب توزیع^۲ جسم A که بین دو فاز آلی و آبی توزیع می‌شود با رابطه ۱-۲ تعریف می‌شود:

$$D_A = \frac{C_{A(org)}}{C_{A(aq)}} \quad (2-1)$$

در این رابطه D_A ضریب توزیع، C_A غلظت تجزیه‌ای جسم A و زیرنویس‌های org و aq به ترتیب نشان‌دهنده فازهای آلی و آبی است که جسم A در آن حضور دارد. بالا بودن ضریب توزیع نشان‌دهنده بالاتر بودن کارایی و بازده فرآیند استخراج است.

یکی از هدف‌های مهم در استخراج، جداسازی یک گونه از اجزای دیگر محلول است. به منظور بیان کمی توانایی این فرآیند، ضریب جداسازی^۳ (ضریب گزینش‌پذیری) به صورت زیر تعریف شده است:

$$SF_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (3-1)$$

$SF_{A/B}$ ضریب گزینش‌پذیری و D_A و D_B ضریب توزیع دو گونه در استخراج است.

^۱ Nernst

^۲ Distribution coefficient

^۳ Separation Factor

در برخی از کاربردهای کمی به ویژه برای کاربردهای پیش تغلیظ یک گونه از "درصد استخراج" استفاده می‌شود. درصد استخراج عبارت از نسبت غلظت گونه در فاز آلی به مقدار اولیه آن در فاز آبی بر حسب درصد است:

$$\%E = \frac{[A]_{org}}{[A]_{0,aq}} \times 100 \quad (4-1)$$

این کمیت بر حسب ضریب توزیع و حجم فازهای آبی و آلی به شکل رابطه ۱-۵ تعریف می‌شود:

$$\%E = \frac{DV_{org}}{DV_{org} + V_{aq}} \times 100 \quad (5-1)$$

به منظور ساده شدن محاسبه در آزمایش‌های استخراج حجم دو فاز آلی و آبی یکسان انتخاب می‌شود، در این حالت رابطه‌ی ساده‌ی زیر برای به دست آوردن میزان استخراج بر حسب درصد مورد استفاده قرار می‌گیرد:

$$\%E = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (6-1)$$

۱-۳-۲ انتخاب حلال

یکی از عوامل مؤثر در افزایش بازده و گزینش پذیری فرآیند استخراج انتخاب حلال مناسب است. اثر حلال در استخراج بحث پیچیده‌ای است. برهم‌کنش بین مولکول‌های حلال و حلال با حل‌شونده از پدیده‌هایی است که می‌بایست در این انتخاب در نظر گرفت. با در نظر گرفتن ویژگی‌هایی مانند قطبیت حلال، غیر قابل امتزاج بودن حلال آلی با آب، امکان بازیافت، در دسترس بودن و قیمت مناسب می‌توان نسبت به انتخاب حلال اقدام نمود. انتخاب حلال قطبی و غیرقطبی بستگی به ماهیت حل‌شونده دارد، به طوری که برای گونه‌ی قطبی از حلال قطبی و برای گونه غیرقطبی از حلال غیرقطبی استفاده می‌شود. از طرفی انتخاب حلال در استخراج باید به گونه‌ای باشد که دو فاز غیر قابل امتزاج تشکیل شود. غیر قابل امتزاج بودن دو فاز به کشش سطحی و

چگالی حلال بستگی دارد. هر چه اختلاف این دو متغیر در بین دو حلال بیش تر باشد، حلال مناسب تر خواهد بود [۱۵].

۱-۳-۳ مکانیسم فرآیندهای استخراج [۱۳]

برای این که یک گونه از فاز آبی به فاز آلی منتقل شود باید گونه‌ی استخراج‌شونده خاصیت آلی‌دوستی پیدا کند و در یک سیستم تجمع یونی قرار بگیرد. استخراج‌کننده موجب افزایش خاصیت آلی‌دوستی و یا خنثی کردن بار الکتریکی یون مورد استخراج می‌شود. این فرآیند موجب کاهش برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک یون با مولکول‌های آب شده و در نهایت با جایگزینی مولکول‌های لیگاند به جای مولکول‌های آب در فضای کوئوردیناسیون اطراف یون، انتقال یون به فاز آلی امکان‌پذیر می‌شود.

روش‌های استخراج بر اساس طبیعت شیمیایی عامل استخراج‌کننده و نوع واکنش شیمیایی

بین استخراج‌شونده و استخراج‌کننده در پنج گروه زیر قرار می‌گیرند:

- ۱- استخراج به روش حلال‌پوشی (استخراج با لیگاند خنثی)
- ۲- استخراج به روش تعویض کاتیون (استخراج با لیگاند اسیدی)
- ۳- استخراج به روش تعویض آنیون
- ۴- استخراج با تشکیل جفت یون
- ۵- استخراج تعاونی

۱-۳-۳-۱ استخراج به روش حلال‌پوشی (استخراج با لیگاند خنثی)

در این روش یون فلزی M^{n+} با استخراج‌کننده خنثی (L) که حامل اتم‌های دهنده‌ای چون اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و فسفر است واکنش می‌دهد. این مولکول‌های استخراج‌کننده به طور کامل یا جزئی با مولکول‌های آب موجود در حوزة کوئوردیناسیون یون فلزی جایگزین می‌شوند. از

آنجا که لازم است تا بار کاتیون توسط آنیون (A^-) خنثی شود، طبیعت این آنیون می‌تواند تأثیر زیادی بر کارایی استخراج داشته باشد. واکنش تعادل استخراج در این سیستم در معادله ۷-۱ نشان داده شده است:



در این سیستم کارایی استخراج با افزایش غلظت آنیون و لیگاند افزایش می‌یابد. ثابت تعادل استخراج K_{ex} مطابق رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$K_{ex} = \frac{[ML_n A_m]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} [L]_{org}^n [A^-]_{aq}^m} \quad (8-1)$$

در این تعادل ضریب توزیع D عبارت است از:

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} = \frac{[ML_n A_m]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} \quad (9-1)$$

با جایگزینی عبارت ضریب توزیع در رابطه ۸-۱ و نوشتن آن به شکل لگاریتمی خواهیم داشت:

$$\log D = \log K_{ex} + m \log [A^-]_{aq} + n \log [L]_{org} \quad (10-1)$$

شرایط آزمایش‌های استخراج به‌طور معمول طوری انتخاب می‌شود که دو جمله‌ی اول معادله ثابت باشد. این شرایط با استفاده از یک نمک الکترولیت حاوی آنیون A^- و کاتیونی که قابل استخراج نیست حاصل می‌شود. رسم $\log D$ به صورت تابعی از $\log [L]_{org}$ خطی را ایجاد می‌کند که شیب آن برابر تعداد مولکول‌های لیگاند (n) در ساختار کمپلکس استخراج شده خواهد بود. از جمله لیگاندهای خنثی که با مکانیسم حلال‌پوشی در فرآیندهای استخراج لانتانیدها و اکتینیدها مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به تری- n -بوتیل فسفات (TBP) [۱۶]، تری‌فنیل فسفین اکسید ($TPPO$) [۱۷]، تری- n -اکتیل فسفین اکسید ($TOPO$) [۱۸]، و اترهای تاجی خنثی [۱۹] اشاره کرد.