

سنتز پلیمر حک شده یون اورانیم، رویکردی نوین در تجزیه نمونه‌های زمین‌شناسی (آب)

سمیه ویسه^{۱*} و افشین رجیبی خرمی^۲

^۱ دانشجوی دکترا، دانشگاه آزاد اسلامی - واحد اراک، اراک؛ مرکز مطالعات کاربردی سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، کرج، ایران

^۲ استاد، دانشگاه آزاد اسلامی - واحد کرج، کرج، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۲/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۷/۳۰

چکیده

هدف از این مقاله، ارائه روشی نوین در تجزیه نمونه‌های زمین‌شناسی (آب) با استفاده از تهیه ستونی برای پیش تغلیظ این نمونه‌ها است. این بررسی شامل سنتز ستون پلیمر حک شده یونی (IIP) برای یون اورانیم است. کمپلکس یون اورانیم با استفاده از استات اورانیم $2H_2O \cdot UO_2(CH_3COO)_2$ به‌عنوان هسته اولیه پلیمر در نظر گرفته شده و با استفاده از لیگاند دی‌وینیل فسفینیک‌اسید (VIP)، به وجود می‌آید. از اتیلن گلاکول دی‌متاکریلات (EGDMA) به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی و از آزیوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) که نقش آغازگر را برای کنش پلیمریزاسیون دارد، برای سنتز پایانی پلیمر استفاده شد. کمپلکس پلیمر شاهد (NIP) نیز در شرایط بالا ولی بدون حضور یون اورانیم و لیگاند سنتز شد. از IIP به‌دست آمده می‌توان به‌عنوان جاذبی با قدرت و توانایی جذب بالا برای نمونه‌های زمین‌شناسی (آب) در استخراج با فاز جامد (SPE) استفاده کرد (IIP-SPE). همچنین آزمایش‌هایی همچون اثر pH بر میزان جذب، ضریب نفوذپذیری، میزان غلظت و حجم اسید برای شویش و بررسی کارایی ستون انجام شده است. شواهد تجربی به‌دست آمده نشان داد که بیشترین میزان جذب یون اورانیم در $pH=7$ است. همچنین محلول اسیدنیتریک ۱ مولار و در حجم ۵ میلی‌لیتر دارای بالاترین میزان شویش است. حجم رسوخ برای اورانیم بیش از ۲۰۰ میلی‌لیتر اندازه‌گیری شد. نتایج توسط تجزیه با دستگاه پلاسما جفت‌شده (کوپل) القایی طیف‌سنج جرمی (ICP-MS) به‌عنوان فرنس و نیز با دستگاه پلاسما جفت‌شده (کوپل) القایی طیف‌سنج نشر اتمی (ICP-OES) به‌دست آمد که این نتایج بیانگر توانایی جذب بسیار بالای IIP برای یون اورانیم است. گفتنی است این روند به‌طور موفقیت‌آمیز برای پیش‌تغلیظ نمونه‌های زمین‌شناسی به‌ویژه نمونه‌های آب کاربرد دارد و در راستای بالا بردن توانایی خوانش همه یون‌های فلزی از جمله یون اورانیم در این مطالعه در نمونه‌های زمین‌شناسی (آب) با دستگاه ICP-OES و بهینه کردن تجزیه آن با حد تشخیص پایین‌تر توسط دستگاه ICP-MS بسیار مفید است.

کلیدواژه‌ها: سنتز پلیمر حک شده یونی (IIP)، اورانیم، دستگاه لیگاند وینیل‌فسفینیک‌اسید، دستگاه پلاسما جفت‌شده القایی طیف‌سنج جرمی، دستگاه پلاسما جفت‌شده القایی طیف‌سنج نشر اتمی.

*نویسنده مسئول: سیمیه ویسه

E-mail: S_Veiseh@yahoo.com

۱- پیش‌گفتار

غذایی و دیگر یون‌هایی که استخراج آنها دشوار خواهد بود مورد استفاده قرار گیرد که با توجه به گوناگونی بالا و سطح شناخت و ویژگی که می‌تواند به دست آید، آینده این مواد بسیار امیدوارکننده خواهد بود (Pérez-Moral & Mayes, 2003). به‌طور کلی می‌توان حک شدن یونی را در ۳ مرحله زیر خلاصه کرد:

- ایجاد پیوندهای کووالانسی، یا غیر کووالانسی، میان مونومرهای عامل دار و یون قالب و در پایان تشکیل کمپلکس.

- شروع پلیمریزاسیون در حضور اتصال‌دهنده عرضی با استفاده از آغازگر

- بیرون کشیدن یون قالب از پلیمر جامد

همچنین مقالات بسیاری مانند (Wulff et al. (1984), Sellergren et al. (1988), Khasawneh et al. (2001), Percival et al. (2002) و Patel et al. (2003) در زمینه انواع روش‌های حک بر پایه نوع واکنش میان مولکول قالب و مونومر عامل دار ارائه شده است که به‌طور کلی موارد زیر را دربر می‌گیرد:

- حک شدن یونی به‌روش کووالانسی، حک با پیوندهای کووالانسی برگشت‌پذیر، حک با پیوندهای کووالانسی قوی، حک شدن یونی به‌روش غیر کووالانسی، حک شدن یونی به‌روش شبه کووالانسی، حک با استفاده از جداکننده‌های قربانی شونده.

در روش کووالانسی تشکیل تجمع میان یون قالب و مونومرهای عامل دار، پایدار و استوکومتری آن مشخص است. در نتیجه شرایط گوناگون پلیمریزاسیون مانند دمای بالا، تغییر pH و حلال با قطبیت بالا را می‌توان انتخاب کرد؛ ولی اتصال یون قالب به پلیمر و شکسته شدن این اتصال با دشواری صورت می‌گیرد. زیرا این کنش نیازمند تشکیل و شکسته شدن پیوندهای کووالانسی است. در روش غیر کووالانسی، یون قالب از درون حفره‌های پلیمر در شرایط ساده‌تری بیرون می‌آید و اتصال دوباره یون قالب به پلیمر نیز سریع‌تر انجام می‌شود. در این روش مونومرهای عامل دار اضافی

در چند سال اخیر روش حک شدن پلیمر توسط یون (IIP) توجه بسیاری را به‌سوی خود کشانده است. این روش یک روش مناسب برای حک مولکول‌های الگو در پلیمرهاست که پس از آن رفتار تشخیص یون انتخابی نشان داده می‌شود (Yunhui et al., 2007). این روش، یک روش امیدبخش برای انتخاب پلیمرهای میزبان است؛ چرا که به هیچ کدام از طرح‌های دقیق مولکولی یا فرایندهای چندمرحله‌ای برای آماده‌سازی میزبان نیازی ندارد و بنابراین، یک روش کاربردی به‌ویژه برای پیش‌تغلیظ نمونه‌های آب برای کاربردهای زمین‌شناسی است (Nishide et al., 1976). رزین‌های حک شده یون فلزی برای اولین بار توسط Nishide et al. (1976) گزارش شد که توانستند یون فلزی مهمان را از محلول اسیدی ضعیف جذب کنند. همچنین Kabanov et al. (1979) جذب انتخابی یون فلزی با حک پلیمریزاسیون و تعیین ویژگی‌های آنها با تحلیل طیف‌سنجی را ارائه کرده‌اند. پلیمرهای حک یون (IIPs) از دسته پلیمرهای سنتزی اتصال‌دهنده عرضی با ساختار سه‌بعدی متخلخل هستند. پلیمرهای حک شده یونی با توجه به ویژگی‌های انتخاب‌گری خود، کاربردهای گوناگونی در پیش‌تغلیظ عناصر مختلف در نمونه‌های زمین‌شناسی و روش‌های تجزیه‌ای همچون کروماتوگرافی مایع، الکتروفورزهای مویینه، استخراج با فاز جامد، آسان‌گرها (کاتالیزور)، و فناوری غشادار داشته و همچنین به‌عنوان یک ماده جداساز، برای تشخیص ترکیبات در حس‌گرهای شیمیایی و به‌دلیل گیرایی ویژه در آزمایش داروهای ترکیبی و آنتی‌بادی‌های دارای اثر مجاورتی استفاده می‌شوند. به تازگی فرایندهای بیرون کشیدن فاز جامد یون حک شده گسترش داده شده برای نمونه‌های معدنی گوناگون بازرنگری شده است (Xi-Zhong et al., 2004). آخرین تحولات در این روش، پلیمرهایی را در دسترس قرار داده است که می‌تواند در تشخیص مواد مخدر، سموم، آفت‌کش‌ها، مواد

بشر دیگر ریخته، سپس به آرامی حدود ۱۰ میلی‌لیتر حلال آب به آن افزوده و زمان داده می‌شود تا درونمایه هر دو بشر کاملاً حل شود.

سپس بشر دارای لیگاند- حلال به آرامی به بشر دارای نمک- حلال در دمای اتاق افزوده و مشاهده می‌شود که با افزودن هر قطره، به سرعت واکنش انجام گرفته و رسوبی زردرنگ ایجاد می‌شود. این رسوب، کمپلکس یک اورانیم نام‌گذاری شد. فرایند دیگری بر پایه تشکیل کمپلکس با حلال NMP تکرار می‌شود که نتیجه حاصل، تقریباً همانند مورد پیش است و در این مرحله نیز به سرعت رسوب زردرنگ ایجاد می‌شود؛ این ماده نیز کمپلکس دو اورانیم نام‌گذاری شد. تنها تفاوت موجود، حجم کمتر کمپلکس دو اورانیم نسبت به کمپلکس یک اورانیم و این به دلیل ریز بودن بافت رسوب کمپلکس دو اورانیم است.

برای جداسازی رسوب از فاز مایع بالای آن می‌توان از روش سر ریز کردن حلال استفاده کرد که بسیار سریع و راحت انجام می‌شود و رسوب زردرنگ در ته بشر باقی می‌ماند. همچنین برای شناسایی حلال برای حل کردن رسوب ایجاد شده با هدف گرفتن طیف‌های ¹HNMR از آزمون حلالیت استفاده و برای انجام این کار، رسوب حاصل با بیش از ۲۳ نوع حلال آزمایش شد که بنزن بهترین حلال از میان دیگر حلال‌ها تشخیص داده شد.

۳-۲. پلیمریزاسیون کمپلکس‌های یک و دو اورانیم و پلیمره کردن کمپلکس اورانیم با حلال NMP به صورت همزمان

از آنجایی که رسوب‌های برآمده از کمپلکس یک و دو اورانیم انحلال‌پذیری پایینی در بیشتر حلال‌های آزمون شده حتی در حلال بنزن داشته‌اند، فرایند حل شدن این رسوبات در حلال بنزن بسیار طولانی بود و به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن خودکار انجام شد و در پایان به تشکیل محلولی زردرنگ و شفاف انجامید که این محلول برای پلیمر شدن استفاده شد.

افزون بر طولانی و وقت‌گیر بودن انحلال رسوبات، برای افزایش بازدهی برای جذب ستون IIP، می‌توان افزون بر پلیمره کردن کمپلکس‌های یک و دو اورانیم، یک پلیمر سوم به صورت همزمان نیز ساخت.

به دلیل کم بودن حجم رسوب حاصل از روش تشکیل کمپلکس دو اورانیم، از این روش برای پلیمره کردن به صورت همزمان استفاده می‌شود. بدین صورت که با افزودن ۱/۵ میلی‌لیتر محلول تری‌اتیل‌آمین به صورت قطره‌قطره به رسوب حاصل از تشکیل کمپلکس دو اورانیم، رسوب مورد نظر حل می‌شود و محلولی شفاف به دست می‌آید.

برای پلیمره کردن هر ۳ کمپلکس به وجود آمده، از اتیل‌گلیکول دی‌متیل متاکریلات به عنوان اتصال‌دهنده عرضی و از آزو بیس ایزو بوتیرونیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر استفاده می‌شود. به هر ۳ کمپلکس تشکیل شده اورانیم، به سرعت ۵/۹۸ گرم از محلول اتیل‌گلیکول دی‌متیل متاکریلات معادل ۳۰ میلی‌مول و ۰/۱ گرم آغازگر AIBN افزوده و سپس با تکان لوله‌های آزمایش، کاملاً محلول‌ها حل شد و با استفاده از ورود گاز آرگون با یک لوله باریک درون لوله‌های آزمایش، همه اکسیژن موجود در محلول بیرون آمد؛ سپس در لوله‌های آزمایش محکم بسته و درون حمام آب گرم در دمای ثابت ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا کاملاً پلیمریزاسیون انجام شود. پس از گذشت ۲۴ ساعت و اطمینان از پلیمره شدن کامل کمپلکس‌ها، پلیمرهای زردرنگی ایجاد می‌شود. پلیمرهای تشکیل شده از لوله آزمایش بیرون آورده و درون هاون به آرامی ساییده شد تا کاملاً نرم و ریز شوند. برای اطمینان از خشک بودن کامل پلیمرهای به دست آمده، به مدت ۱۵ دقیقه درون خشک‌کن قرار داده می‌شوند. سپس پودرهای حاصل برای یکنواخت شدن، از الک با مش ۱۰۰ معادل (۰/۱۴۹ میلی‌متر) و سپس از الک با مش ۵۰۰ عبور داده می‌شوند. پودرهای الک‌شده را درون بشر ریخته، به آنها اسیدنیتریک ۰/۱ مولار افزوده و روی همزن برقی قرار داده می‌شوند تا کاملاً هم‌خورده شوند. هر ۶ ساعت یک بار اجازه داده می‌شود مخلوط ته‌نشین شود تا ذرات سبک درون اسید کاملاً بیرون بیاید و به

که در تشکیل تجمع با یون قالب در پلیمر شرکت نکرده‌اند، مکان‌های پیوندی غیر انتخابی به وجود می‌آورند که سبب برهم‌کنش‌های غیر انتخابی می‌شوند. بنابراین مکان‌های پیوندی ایجاد شده در روش کووالانسی بیشتر همانند هم هستند. به طور کلی کاربردهای حک شدن یونی به روش غیر کووالانسی بیشتر از روش کووالانسی است. در بیشتر موارد حتی در صورت شویس پی‌درپی و شدید پلیمرهای حک شده یونی، مقدار کمی از یون قالب در آنها باقی می‌ماند که در مراحل بعد نشت کرده و در اندازه‌گیری‌ها در دسر ایجاد می‌کند. زمانی که از IIPs در تجزیه مقادیر بسیار جزئی استفاده شود، خطاهای زیادی را در نتایج کار ایجاد می‌کند. پژوهشگران برای برطرف کردن این مشکل، از سنتز پلیمر حک شده با یونی بسیار همانند یون قالب و یا از روش رادیولیگاند استفاده می‌کنند. همچنین هنگامی که دسترسی به یون قالب به دلیل سمی بودن و بهای بالای آن وجود نداشته باشد نیز می‌توان از یون همانند یون قالب برای سنتز پلیمر استفاده کرد. معمولاً یک پلیمر حک نشده یونی (NIP)، به عنوان پلیمر شاهد در شرایطی همانند با IIP و در نبود یون قالب سنتز می‌شود که با استفاده از آن تأثیر حک‌شدگی و انتخاب‌گری IIPs بررسی می‌شود. در این پژوهش سنتز پلیمر حک شده یونی برای پیش‌تغلیظ یون اورانیم با روش کووالانسی ایجاد شد.

۲- تجهیزات و واکنش‌ها

وینیل‌فسفونیک اسید با خلوص ۹۷ درصد از شرکت Aldrich آلمان به همراه نمک اورانیم‌استات دوآبه شرکت Merck برای تشکیل کمپلکس استفاده شده است. حلال مورد نظر برای تهیه کمپلکس آب و N-متیل پیرولیدین و حلال ستون IIP بنزن با درجه خلوص بالا است که از شرکت Merck آلمان خریداری شده است. اتیل‌گلیکول دی‌متیل متاکریلات و همچنین آزو بیس ایزو بوتیرونیتریل (AIBN) که نقش آغازگر را برای پلیمریزاسیون دارد از شرکت Acros Organic تهیه شده است. برای شناسایی و تشخیص کمپلکس از سامانه طیف‌سنجی WQF-510A FTIR (ساخت شرکت Ray Leigh) با استفاده از روش نمونه‌سازی تهیه قرص KBR با اعمال فشار ۲۰ Bar استفاده شد. با محدوده اسکن طیف $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ، ³¹P NMR از روبش و ² جدایش انجام شد. همچنین از روش طیف‌سنج ¹H NMR و ³¹P NMR از دستگاه مدل Bruker Avance با قدرت ۳۰۰ مگاهرتز (ساخت شرکت Broker) برای شناسایی هیدروژن‌های موجود در کمپلکس و همچنین مشاهده تغییرات در حالت اولیه لیگاند پس از تشکیل کمپلکس استفاده شد.

برای اندازه‌گیری میزان جذب عناصر اورانیم از دستگاه ICP-MS Elan 9000 ساخت شرکت Varian perkin Elmer و ICP-OES مدل ۷۳۵ ساخت شرکت Varian استفاده شد. برای اندازه‌گیری میزان مساحت ویژه سطح جذب به وسیله جذب فیزیکی گاز نیتروژن مایع به روش multi point BET با استفاده از دستگاه BET مدل CHEMBET-3000 ساخت شرکت Quantachrome اندازه‌گیری شد.

۳- روش ساخت کمپلکس با یون اورانیم و پلیمریزاسیون آن

۳-۱. ساخت کمپلکس با لیگاند وینیل‌فسفونیک اسید و نمک اورانیم‌استات دوآبه توسط دو حلال آب و NMP

در مرحله ساخت و تشکیل کمپلکس، از لیگاند وینیل‌فسفونیک اسید (VPA) و نمک اورانیم‌استات دوآبه استفاده شد. حلال مورد استفاده در این مرحله آب است که از حلال‌های لیگاند مورد نظر بوده است. نسبت لیگاند به نمک بر پایه تجربه و استفاده از مقالات مرتبط، ۲ به ۱ انتخاب شد. روش کار به شرح زیر است:

ابتدا حدود ۲ میلی‌مول از لیگاند VPA به وزن ۰/۲۱۶ گرم که معادل حجم ۰/۱۵۷ میلی‌لیتر است درون یک بشر کاملاً تمیز قرار داده می‌شود. سپس حدود ۳ میلی‌لیتر از حلال آب به صورت قطره‌قطره هنگام به هم خوردن به آرامی به لیگاند افزوده می‌شود. ۱ میلی‌مول نمک اورانیم‌استات دوآبه معادل ۰/۴۲۴۱ گرم در یک

در این مرحله محلول ۲۰ ppm از نمک اورانیم استات دو آبه به عنوان محلول استاندارد تهیه شد. پس از شستشوی ستون‌ها با آب خالص برای خنثی شدن کامل آنها، ۱۵ میلی‌لیتر از محلول ۲۰ ppm ساخته و برای اندازه‌گیری میزان جذب از ستون‌ها عبور داده می‌شود. محلول بیرون آمده از ستون توسط دستگاه ICP-MS تجزیه می‌شود (جدول ۴). همچنین محلول‌های ساخته‌شده اولیه نیز به عنوان محلول‌های شاهد مورد تجزیه قرار می‌گیرند (جدول ۳). نتایج به دست آمده از این تجزیه نشان‌دهنده میزان قابلیت جذب نمک اورانیم توسط ستون‌هاست.

• مرحله ۳) شستشوی ستون با اسیدنیتریک ۰/۱ مولار بری بیرون کشیدن کامل یون اورانیم جذب‌شده توسط ستون

همان‌گونه که در مرحله ۱ اشاره شد، پلیمر همزمان اورانیم ساخته‌شده با حلال NMP با غلظت اسید HNO_3 یک درصد شسته نشد. بنابراین در این مرحله از اسیدنیتریک ۰/۱ مولار برای شستشوی کامل ستون استفاده شد. با عبور ۱۰ میلی‌لیتر از این اسید از ستون و تجزیه محلول عبوری از آن می‌توان به میزان قدرت اسید برای شستشوی ستون پی برد. گفتنی است پس از هر بار شستشوی ستون‌ها توسط اسید باید ستون‌ها کاملاً با آب خالص تارسیدن به pH برابر ۷ شستشو داده شوند. با مشاهده نتایج تجزیه (جدول ۵) مشخص شد که شستشوی ستون همزمان اورانیم توسط اسید ۰/۱ مولار نیز کاملاً به بیرون آمدن نمک اورانیم از ستون نینجامید و بنابراین نیاز به اسید قوی‌تری برای شویش ستون است.

• مرحله ۴) شستشوی ستون با اسید نیتریک ۱ مولار
به منظور شستشوی کامل ستون با اسید مناسب و بیرون کشیدن نمک اورانیم از آن، در این مرحله به جای اسیدنیتریک ۰/۱ مولار از اسیدنیتریک ۱ مولار استفاده شد. پس از عبور ۱۰ میلی‌لیتر از این اسید از ستون، محلول زیر ستون برای تجزیه به آزمایشگاه ICP-OES فرستاده می‌شود (جدول ۶). به دلیل غلظت بالای اسید و جلوگیری از اثرات خوردگی در قطعات دستگاه ICP-MS این مرحله از تجزیه توسط دستگاه ICP-OES انجام شد. محلول مادر ساخته‌شده در این مرحله پیش از عبور از ستون ۱۹/۹۸۴ ppm بوده است.

– بررسی اثر حک شدگی بر پلیمر IIP یون اورانیم و مقایسه آن با پلیمر شاهد

به منظور تعیین میزان جذب ستون IIP، ساخت یک پلیمر شاهد بدون حضور نمک اورانیم استات دو آبه و لیگاند وینیل فسفونیک اسید برای مقایسه با نام NIP صورت گرفت. بررسی نتایج به دست آمده از اثر حک شدگی دو پلیمر IIP و NIP نشان داد که IIP به دلیل وجود حفرات شکل گرفته متناسب با اندازه و شعاع یونی اورانیم و به‌ویژه وجود گروه‌های اکسیژن متصل به فسفر که تمایل زیادی نسبت به فلز اورانیم دارند، سبب به دام افتادن این فلز درون حفراتی که اندازه و شکل آنها نیز با شکل و شعاع یونی ترکیبات اورانیم یکسان است، می‌شود و با توجه به نتایج تجزیه ICP-MS نشان داده می‌شود که ستون IIP جذب بسیار بالاتری نسبت به NIP دارد (جدول ۷).

۵– تعیین متغیرهای مناسب برای افزایش میزان جذب فلز در ستون

۵–۱. تعیین pH مناسب

برای تعیین pH مناسب به منظور افزایش جذب در ستون، ۵ محلول با pHهای ۲، ۵، ۷، ۸ و ۱۱ ساخته شد. سپس محلول‌هایی با غلظت ۲۰ ppm از نمک اورانیم دو آبه با هر ۵ محلول دارای pHهای مختلف ساخته و این محلول‌ها به عنوان محلول استاندارد pHهای مورد نظر معرفی شد.

ستون‌های ساخته‌شده با اسیدنیتریک ۱ مولار به میزان ۲۰ میلی‌لیتر شستشو داده شد و سپس برای ایجاد pH خنثی حدود ۳۰ میلی‌لیتر آب خالص نیز از ستون عبور داده می‌شود. در مرحله بعد ۱۰ میلی‌لیتر از محلول pH ساخته‌شده از ستون عبور داده شد تا ستون به pH مورد نظر برسد.

سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های استاندارد از ستون عبور داده و محلول زیر ستون برای تجزیه به آزمایشگاه ICP-MS فرستاده شد (جدول ۹).

گرفتگی کارتریج نینجامد؛ محلول اسیدنیتریک نیز مرتب تعویض می‌شود و هم‌زدن تا شفاف شدن کامل محلول بالای رسوب ادامه می‌یابد. همین کار به جای اسیدنیتریک با آب مقطر تا شفاف شدن کامل محلول‌های بالای رسوب‌ها انجام می‌شود. رسوبات باقیمانده در ته بشر پس از سرریز کردن کامل آب مقطر بالای آن، درون خشک‌کن به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شوند تا کاملاً خشک شوند.

۴– بررسی نتایج حاصل از سنتز کمپلکس اورانیم

۴–۱. طیف IR برآمده از سنتز کمپلکس اورانیم

بررسی نتایج IR به دست آمده از کمپلکس اورانیم نیز نشان‌دهنده تغییر ناحیه جذب P-O-M از ناحیه جذب ۱۰۰۰ به ناحیه جذب CM^{-1} ۱۱۵۱، است که این به معنی واکنش فلز با لیگاند است. از سوی دیگر باقی ماندن پیوند وینیلی در لیگاند نشانگر این است که فلز از سوی $\text{C}=\text{C}$ با لیگاند وارد واکنش نشده است (شکل‌های ۱ و ۲).

۴–۲. تجزیه طیف‌های حاصل از طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$

بررسی طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس اورانیم و لیگاند آزاد وینیل فسفونیک اسید مانند طیف IR، نشان از تشکیل کمپلکس دارد و مکمل آن است. بررسی دقیق طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

پیدایش طیف‌های مربوط به $\text{CH}=\text{CH}_2$ در ناحیه ۴/۵ تا ۵/۳۵ و همچنین جابه‌جایی شیمیایی این جذب نسبت به لیگاند خالص نشان‌دهنده این است که فلز با لیگاند از راه باند دوگانه وارد واکنش نشده بلکه از سوی $\text{p}=\text{o}$ با فلز وارد واکنش شده است. نتایج به دست آمده از طیف‌سنجی لیگاند به قرار زیر است:

Vinyl PhosPhonic acid. Colourless Liquid. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): $\delta\text{H}(\text{ppm})$, 5.48-5.73 (3H, m, $\text{CH}=\text{CH}_2$)

و نتایج برآمده از طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس اورانیم با لیگاند بیان شده به قرار زیر است:

Complex of Vinyl PhosPhonic acid with Tin chloride dehydrate with powder $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, C_6D_6) δ (PPM) 4.5-5/35 (H, m, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

۴–۳. بررسی تجزیه طیف‌های حاصل از طیف‌سنجی $^{31}\text{P-NMR}$

بررسی طیف $^{31}\text{P-NMR}$ کمپلکس اورانیم و لیگاند آزاد نشان‌دهنده تشکیل کمپلکس است. نتایج به دست آمده از این طیف همانند دیگر طیف‌ها نشان از تشکیل کمپلکس دارد (شکل‌های ۵ و ۶). با توجه به طیف فسفر، جذب‌هایی در ناحیه‌های پایین‌تر از فسفر هست که نشان‌دهنده واکنش فسفر، با اورانیم در دو حالت متفاوت در ناحیه ۱۰/۱۸ ppm و ۱۳/۶۷ ppm و جابه‌جایی شیمیایی پیک از ناحیه ۱۶/۵۴ ppm به ۱۰/۱۸ ppm و ۱۳/۶۷ ppm به دلیل واکنش فسفر با اورانیم بوده است.

۴–۴. آزمون BET مربوط به اندازه‌گیری مساحت ویژه سطح جذب

مساحت ویژه سطح جذب به وسیله جذب فیزیکی گاز نیتروژن مایع به روش BET سه‌نقطه‌ای اندازه‌گیری شد که این میزان برای پلیمر اورانیم $436/85 \text{ m}^2/\text{gr}$ است (شکل ۷).

– تهیه ستون جهت حک شدن پلیمر توسط یون (IIP): برای تهیه ستون مورد نظر ۰/۵ گرم از رسوب پلیمری الک‌شده درون ستون ریخته و مراحل زیر دنبال می‌شود:

• مرحله ۱) شستشوی ستون با اسیدنیتریک یک درصد
برای شستشوی ستون و بیرون کشیدن نمک اورانیم موجود در آن، ابتدا ستون توسط HNO_3 یک درصد به مقدار ۲۰ میلی‌لیتر شستشو داده می‌شود. مایع زیر ستون توسط دستگاه‌های ICP-OES و ICP-MS تجزیه می‌شود و نتایج زیر به دست می‌آید (جدول‌های ۱ و ۲). از نتایج به دست آمده چنین بر می‌آید که پلیمر همزمان اورانیم ساخته شده با حلال NMP با این غلظت از اسید کاملاً شسته نمی‌شود. همچنین از مقایسه تجزیه دو دستگاه نتیجه می‌شود که دستگاه ICP-OES دقت کمتری دارد و برای خوانش دقیق‌تر با این دستگاه، پیش‌تغلیظ نمونه توسط ستون، راهکار مناسبی است.

• مرحله ۲) تعیین میزان جذب نمک اورانیم توسط ستون

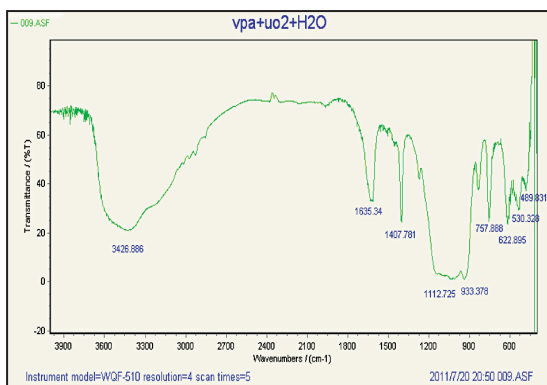
بتوان نمونه‌های با غلظت پایین را با ICP-OES تجزیه کرد باید پیش‌تغلیظ انجام شود. پس از پیش‌تغلیظ این نمونه‌ها، غلظت آنها افزایش می‌یابد و به حد تشخیص دستگاه ICP-OES می‌رسد و به این ترتیب می‌توان نمونه‌ها را با ICP-OES تجزیه کرد. در پایان، نتیجه به‌دست آمده از دستگاه ICP-OES با نتایج دستگاه ICP-MS مقایسه می‌شود که در صورت برابر بودن می‌توان گفت کار با موفقیت انجام شده است. غلظت اندازه‌گیری شده اورانیم پس از پیش‌تغلیظ توسط ICP-OES در جدول ۱۴ آمده است. حجم اسید عبوری از ستون ۵ میلی‌لیتر بوده است. همچنین نتایج پایانی به‌دست آمده غلظت عنصر اورانیم در نمونه آب با حجم اسید عبوری ۵ میلی‌لیتر از ستون در جدول ۱۵ آورده شده است.

۷- نتیجه‌گیری

نتیجه این پژوهش طراحی دو ستون معجزا HPL، برای غنی‌سازی و خالص‌سازی یون‌های اورانیم با استفاده از روش پلیمر حک‌شده یونی، برای بالا بردن توانایی خوانش یون اورانیم با دستگاه ICP-OES و بهینه کردن تجزیه آنها با حد تشخیص پایین‌تر توسط دستگاه ICP-MS در نمونه‌های زمین‌شناسی (آب) بوده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده از تجزیه‌های آب چشمه، رودخانه و آب معدنی، که به آنها مقدار مشخصی از یون‌های اورانیم افزوده شد، این روش توانست به‌صورت گزینش‌پذیر، یون‌های اورانیم را جذب کند که این به‌دلیل وجود جایگاه‌های ویژه‌ای که شعاع آنها با شعاع یونی اورانیم یکسان بوده است و همچنین وجود گروه اکسیژن که تمایل زیادی به واکنش با یون‌های اورانیم دارد، صورت می‌گیرد. در این پژوهش، مقدار یون‌های جذب‌شده با استفاده از کمترین مقدار اسید از ستون بیرون کشیده می‌شود که با این کار می‌توان پیش‌تغلیظ و بیرون کشیدن کل نمونه از ستون را انجام داد. بدین ترتیب غلظتی را که تنها با دستگاه ICP-MS می‌توان خواند، پیش‌تغلیظ می‌شود و بنابراین دستگاه ICP-MS با حد تشخیص پایین‌تر و بهتر این عناصر را تجزیه می‌کند و دستگاه ICP-OES که حد تشخیص بالاتری نسبت به ICP-MS دارد و پیش از این، توانایی اندازه‌گیری مقدار غلظت این یون‌ها را در نمونه‌های حقیقی با دقت بالا نداشت، این توانایی را به‌دست آورد. به‌طور کلی روش IIP به‌دلیل سادگی، تکرارپذیری، گزینش‌پذیری، قابلیت استفاده دوباره و استخراج کمی ترکیبات می‌تواند یک روش مناسب برای بالا بردن دقت اندازه‌گیری فلزات (مانند اورانیم) در نمونه‌های حقیقی باشد و نیاز به استفاده از دستگاه‌های قوی‌تر و گرانیقیمت‌تر را در آزمایشگاه‌ها کاهش دهد که این خود صرفه‌جویی اقتصادی را در پی دارد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از جناب آقای مهندس کره‌ای ریاست محترم سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور به خاطر حمایت‌های بی‌دریغشان، از جناب آقای دکتر قریب ریاست مرکز پژوهش‌های کاربردی کرج و کارکنان محترم گروه GeoDMS و نیز از دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج سپاسگزاری می‌شود.



شکل ۱- طیف IR مربوط به کمپلکس اورانیم پیش از پلیمریزاسیون.

به منظور محاسبه میزان جذب ستون در هر pH، باید غلظت محلول‌های استاندارد ساخته‌شده را نیز تجزیه کرد (جدول ۸) که با محاسبات میزان جذب ستون به‌طور دقیق مشخص می‌شود. میزان جذب فلز اورانیم در ستون ساخته‌شده توسط پلیمر اورانیم با حلال NMP و حلال H₂O در pH متفاوت در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است.

۵-۲. تعیین غلظت اسید مناسب برای پیش‌تغلیظ

به منظور تعیین غلظت مناسب اسیدنیتریک برای پیش‌تغلیظ، ابتدا یک محلول مادر ۵۰ ppb به‌عنوان محلول استاندارد از نمک مورد نظر ساخته و غلظت آن اندازه‌گیری می‌شود. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از این محلول مادر از ستون عبور داده و غلظت محلول عبوری برای اطمینان از جذب فلز در ستون، توسط دستگاه ICP-MS تجزیه می‌شود (جدول ۱۰). در ادامه ۵ میلی‌لیتر از اسیدنیتریک‌های ساخته‌شده با غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۵ برای تعیین غلظت مناسب اسید برای پیش‌تغلیظ، از ستون عبور داده و غلظت فلز مورد نظر در محلول عبوری از ستون در آن خوانش می‌شود. بر پایه نتایج به دست آمده محلولی که غلظت زیر ستون آن بیشتر باشد نتیجه بهتری به‌دست می‌دهد؛ به این دلیل که توانسته است مقدار بیشتری از فلز را از ستون بشوید و بیرون بیاورد. بر پایه محاسبات درصد شویش ستون توسط اسید به‌دست می‌آید (جدول ۱۱). نمودار غلظت مناسب اسید برای پیش‌تغلیظ ستون اورانیم H₂O-VPA و NMP-VPA در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ آورده شده است.

۵-۳. تعیین میزان حجم نفوذی (رسوخ)

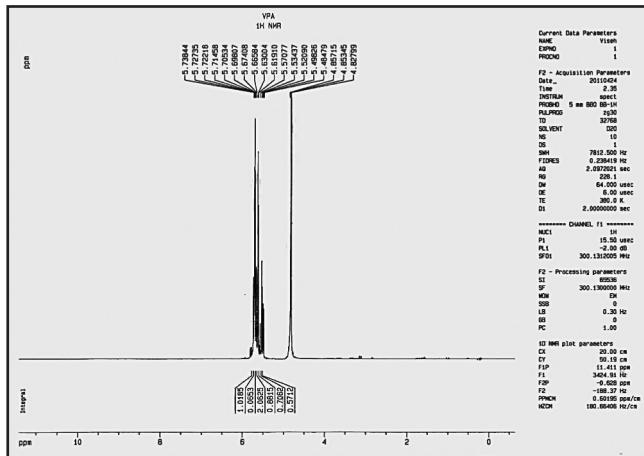
مقدار حد مجاز برای عنصر اورانیم در نمونه‌های آب بر پایه استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) برابر با ۱۰ ppb و این مقدار در کشور کانادا ۲۰ ppb در نظر گرفته شده است. به منظور تعیین حجم رسوخ مناسب ستون بر پایه استاندارد سازمان بهداشت جهانی، با استفاده از محاسبات، ۲ میلی‌لیتر از محلول نمک استاندارد ۱۰۰۰ ppb برداشته می‌شود.

سپس در حجم‌های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌لیتر، مقدار مساوی ۲ میلی‌لیتر از محلول استاندارد به هر کدام از بال‌ها افزوده و به حجم رسانده می‌شود. به منظور تعیین غلظت دقیق محلول ساخته‌شده، هر یک تجزیه می‌شوند و غلظت محلول مادر هر کدام به‌دست می‌آید که توسط دستگاه ICP-MS تجزیه می‌شود (جدول ۱۲). سپس هر یک از محلول‌های ساخته‌شده از ستون عبور داده و غلظت محلول زیر ستون اندازه‌گیری می‌شود (جدول ۱۳). گفتنی است پس از عبور محلول، باید ستون‌ها توسط اسیدنیتریک ۱ مولار و آب مقطر کاملاً شستشو داده شوند. به منظور تعیین حجم رسوخ مناسب، اگر ۱۰ درصد غلظت محلول اولیه از ستون بیرون بیاید حجم رسوخ مناسب ستون مشخص می‌شود. بر پایه نتایج به‌دست آمده از تجزیه، حجم رسوخ مناسب برای ستون اورانیم با حلال آب ۲۰۰ میلی‌لیتر و برای ستون اورانیم با حلال NMP بیش از ۲۰۰ میلی‌لیتر است (شکل‌های ۱۲ و ۱۳).

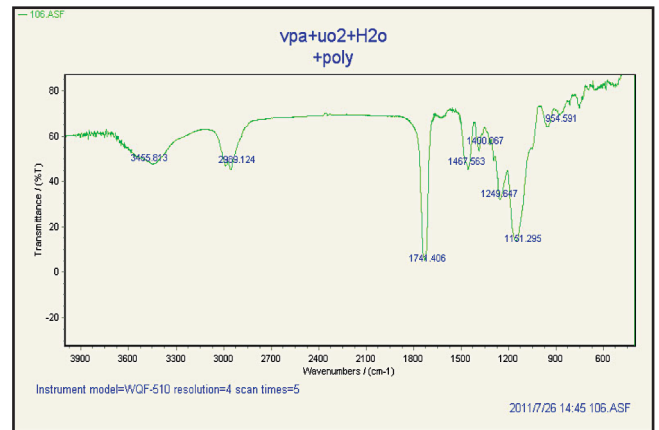
۶- تجزیه نمونه حقیقی یون اورانیم در نمونه آب چشمه زاگرس، دریاچه قم و رودخانه یزد

۲۰ میلی‌لیتر از نمونه آب مورد نظر برای تعیین غلظت اولیه توسط دستگاه ICP-MS تجزیه می‌شود. سپس غلظت ۲۰ ppb از محلول استاندارد اورانیم به آن افزوده شد. در حجم نفوذی مناسب یعنی ۲۰ میلی‌لیتر از ستون عبور داده و غلظت محلول زیر ستون دوباره توسط دستگاه ICP-MS تجزیه می‌شود. در ادامه ۵ میلی‌لیتر اسیدنیتریک ۱ مولار که غلظت مناسب اسید برای شویش به‌شمار می‌آید از ستون عبور داده و غلظت زیر ستون توسط دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری می‌شود.

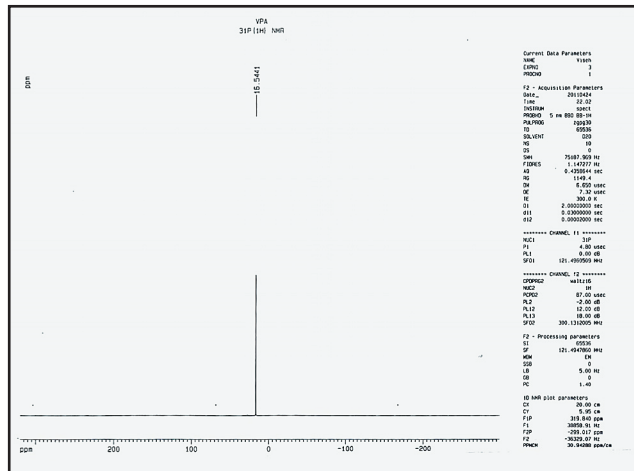
دستگاه ICP-MS حد تشخیص بسیار پایین و دقت بالایی در خوانش نمونه‌ها دارد و مشکلی برای خوانش نمونه‌های با غلظت پایین ندارد؛ ولی حد تشخیص دستگاه ICP-OES نسبت به ICP-MS بالاتر است (۱۰ تا ۱۰۰۰ برابر). به همین دلیل، برای آنکه



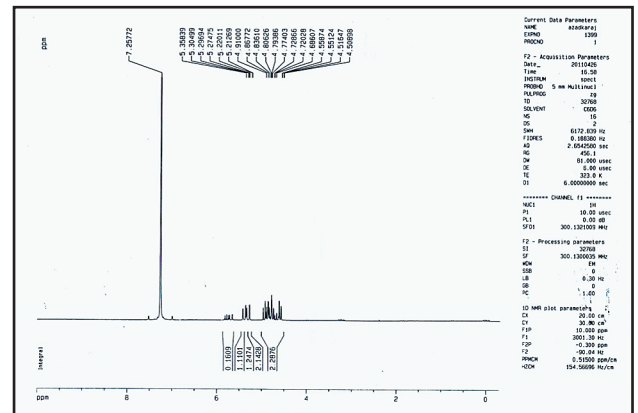
شکل ۳- طیف ¹H NMR مربوط به لیگاند.



شکل ۲- طیف IR مربوط به پلیمر IIP اورانیم.



شکل ۵- طیف ³¹P NMR مربوط به لیگاند.



شکل ۴- طیف ¹H NMR مربوط به کمپلکس.

Date printed: 06/05/2010

Quantachrome Corporation

Multi Point BET Analysis Report

Generated by Quantachrome TPRWin v1.0

File name: C:\prdata\10060506.gpb
10060505
10060504

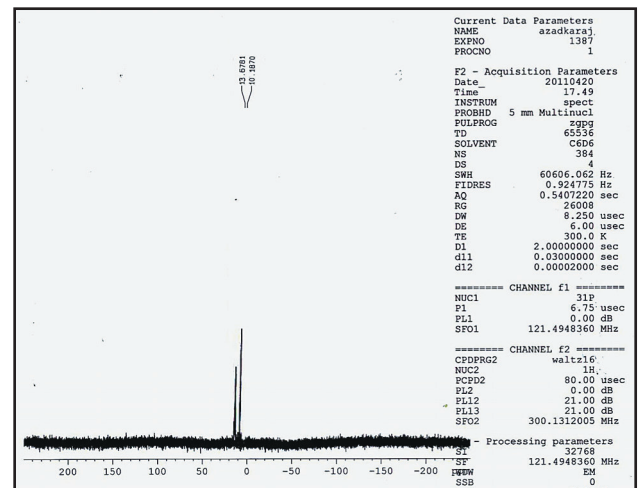
Created by: karam
Description: sample 6
Baseline: 0.0000

Analysis Date: 06/05/2010
Sample Weight: 0.01100 g
Ignore values below baseline

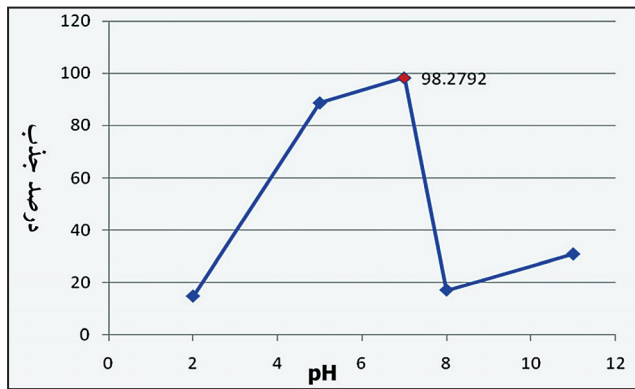
Relative pressure (P/P ₀)	Calibration Volume (cc)	Adsorbed volume (V _{ad})	BET Transform tV(Pa ⁻¹)
0.0985	1.40	1.1068	0.0987
0.1970	1.70	1.3216	0.1356
0.2955	1.95	1.5240	0.2752

Slope: 0.90
 Intercept: 0.01
 BET C: 90.32
 Correlation coeff. (r): 1.0000
 Monolayer Uptake Volume: 1.10 cc
 Total surface area: 4.81 m²
 Specific surface area: **436.85 m²/g**

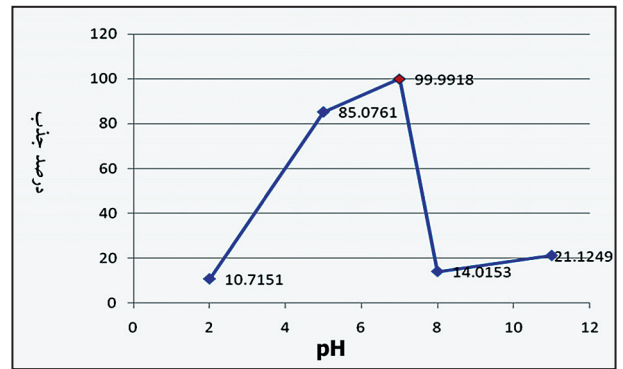
شکل ۷- نتایج آزمون BET سه نقطه‌ای مربوط به پلیمر اورانیم.



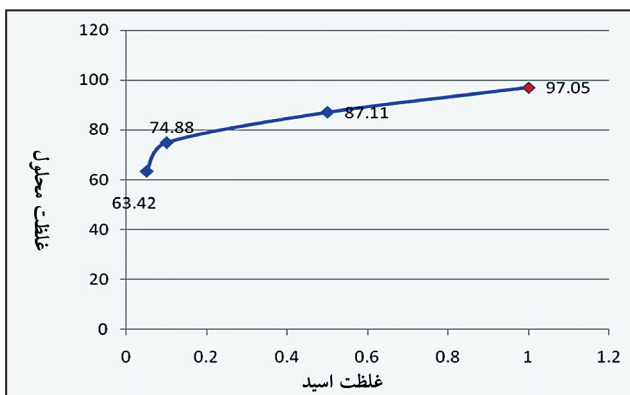
شکل ۶- طیف ³¹P NMR مربوط به کمپلکس.



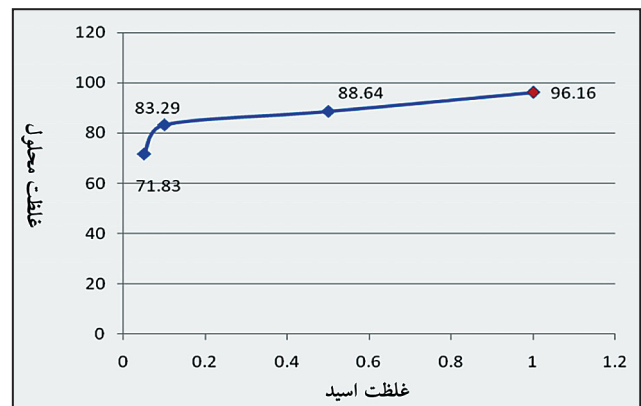
شکل ۹- میزان جذب فلز اورانیم در ستون ساخته شده با پلیمر اورانیم با حلال H_2O در pH متفاوت.



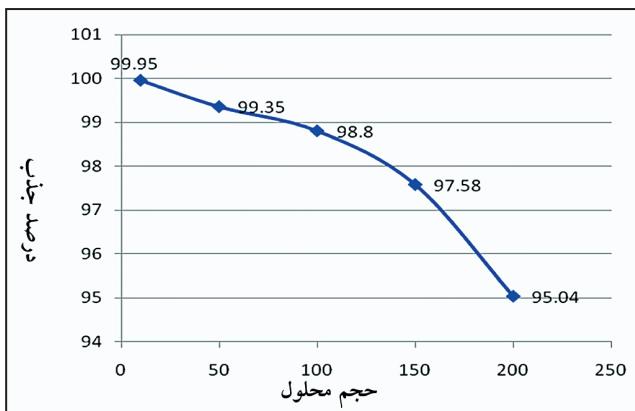
شکل ۸- میزان جذب فلز اورانیم در ستون ساخته شده با پلیمر اورانیم با حلال NMP در pH متفاوت.



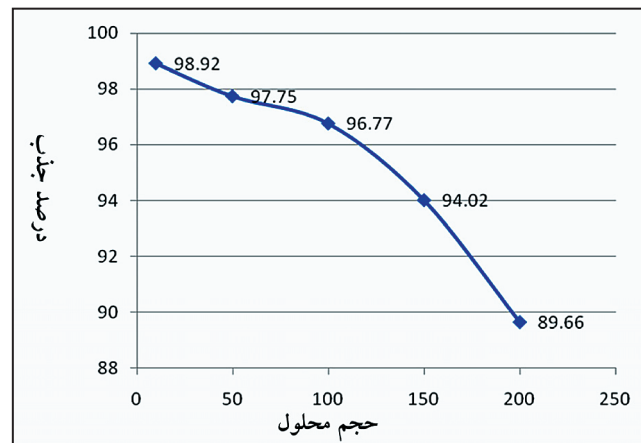
شکل ۱۱- نمودار غلظت مناسب اسید برای پیش تغلیظ ستون اورانیم NMP-VPA.



شکل ۱۰- نمودار غلظت مناسب اسید برای پیش تغلیظ ستون اورانیم H_2O -VPA.



شکل ۱۳- نمودار حجم نفوذ مناسب ستون اورانیم VPA-NMP.



شکل ۱۲- نمودار حجم نفوذ مناسب ستون اورانیم H_2O -VPA.

جدول ۳- نتایج تجزیه با دستگاه ICP-MS (غلظت محلول اورانیم استاندارد ساخته شده).

غلظت (ppm)	RSD	غلظت محلول اورانیم استاندارد ساخته شده
۱۹/۹۸۴	۰/۸۳	پلیمر یک اورانیم (VPA-H ₂ O-U)
		پلیمر دو اورانیم (VPA-nmp-U)
		پلیمر همزمان اورانیم با حلال NMP

جدول ۲- نتیجه تجزیه توسط دستگاه ICP-OES.

نام پلیمر	غلظت (ppm)	RSD
پلیمر یک اورانیم (VPA-H ₂ O-U)	< ۰/۵	۳۵/۷
پلیمر دو اورانیم (VPA-NMP-U)	< ۰/۵	۳۴/۶
پلیمر همزمان اورانیم با حلال NMP	۱/۲۳۶	۲۲/۳

جدول ۱- نتایج تجزیه توسط دستگاه ICP-MS.

نام پلیمر	غلظت (ppb)	RSD
پلیمر یک اورانیم (VPA-H ₂ O-U)	۴/۰۲۲	۱/۷
پلیمر دو اورانیم (VPA-NMP-U)	۲/۵۴۲	۲/۶
پلیمر همزمان اورانیم با حلال NMP	۱۴۳۰/۹۰	۰/۶

جدول ۴- نتایج تجزیه با دستگاه ICP-MS (مقدار جذب اورانیوم).

غلظت محلول اورانیوم بعد از عبور از ستون	غلظت (ppm)	RSD
پلیمر یک اورانیوم (VPA-H2O-U)	۰/۰۲۸	۲/۱
پلیمر دو اورانیوم (VPA-NMP-U)	۰/۰۴۲	۱/۹۳
پلیمر همزمان اورانیوم با حلال NMP	۰/۰۰۸	۳/۷

جدول ۶- غلظت محلول عبوری از ستون برای تعیین میزان قدرت اسید ۱ مولار برای شستشو.

غلظت محلول عبوری از ستون (U- VPA)	RSD	غلظت (ppm)
پلیمر همزمان اورانیوم با حلال NMP	۰/۹	۱۹

جدول ۵- غلظت محلول عبوری از ستون برای تعیین میزان قدرت اسید ۰/۱ مولار برای شستشو.

غلظت محلول عبوری از ستون (U- VPA)	RSD	غلظت (ppm)
پلیمر همزمان اورانیوم با حلال NMP	۰/۵۳۰	۲/۷

جدول ۷- بررسی نتایج به دست آمده از اثر حک شدگی دو پلیمر IIP و NIP.

پلیمر اورانیوم	غلظت اولیه فلز در محلول		غلظت فلز در محلول پس از عبور از کارتریج		درصد جذب ستون (%)
	ppm	RSD	ppm	RSD	
NMP در حلال IIP	۱۹/۹۸۴	۰/۸	۰/۰۴۲	۴/۸	۹۹/۷۷
H ₂ O در حلال IIP	۱۹/۹۸۴	۰/۸	۰/۰۲۸	۵/۳	۹۹/۸۴
NIP	۱۹/۵۲۰	۰/۹	۱۳/۲۰۶	۱/۲	۳۲/۳۵

جدول ۸- نتایج تجزیه توسط دستگاه ICP-MS برای تعیین غلظت محلول با pH مورد نظر.

pH=11	RSD	pH=8	RSD	pH=7	RSD	pH=5	RSD	pH=2	RSD	غلظت محلول عبوری از ستون در pH متفاوت (ppm)
۲۳/۷۳۵	۰/۴	۲۳/۸۳۱	۰/۴	۲۴/۴۶۶	۰/۶	۲۴/۵۵۸	۰/۶	۲۳/۷۱۴	۰/۵	پلیمر یک اورانیوم (VPA-H2O-U) پلیمر دو اورانیوم (VPA-NMP-U) پلیمر همزمان اورانیوم با حلال NMP

جدول ۹- نتایج تجزیه توسط دستگاه ICP-MS برای تعیین pH مناسب برای پلیمر مناسب.

pH=11	RSD	pH=8	RSD	pH=7	RSD	pH=5	RSD	pH=2	RSD	غلظت محلول عبوری از ستون در pH متفاوت (ppm)
۱۶/۴۱۷	۱/۶	۱۹/۷۶۸	۱/۱	۰/۰۰۲	۱۸/۱	۳/۶۶۵	۰/۰۴	۲۰/۲۲۹	۰/۹	پلیمر یک اورانیوم (VPA-H2O-U)
۱۸/۷۲۱	۱/۲	۲۰/۴۹۱	۰/۹	۰/۰۰۲	۱۸/۱	۳/۶۶۵	۰/۴	۲۱/۱۷۳	۰/۸	پلیمر دو اورانیوم (VPA-NMP-U)
۱۶/۲۶۳	۱/۷	-	-	۰/۰۰۰	-	۰/۰۰۰	-	۰/۰۴۷	۲/۱	پلیمر همزمان اورانیوم با حلال NMP

جدول ۱۰- غلظت محلول عبوری از ستون برای پلیمر یک و دو اورانیوم.

غلظت اسید (مولار)	غلظت محلول عبوری از ستون پلیمر یک اورانیوم (VPA-H2O-U) ppb		غلظت محلول عبوری از ستون پلیمر دو اورانیوم (VPA-NMP-U) ppb	
	ppb	RSD	ppb	RSD
۰/۰۵	۹۴	۱/۷	۸۳	۲/۸
۰/۱	۱۰۹	۱/۲	۹۸	۲/۳
۰/۵	۱۱۶	۱/۱	۱۱۴	۱/۲
۱	۱۲۵	۰/۹	۱۲۷	۰/۸

جدول ۱۲- نتایج تجزیه توسط دستگاه ICP-MS برای تعیین غلظت محلول مادر برای حجم رسوخ.

حجم اسید (میلی لیتر)	غلظت محلول مادر از ستون پلیمر یک اورانیوم (VPA-H ₂ O-U) ppb		غلظت محلول مادر از ستون پلیمر دو اورانیوم (VPA-NMP-U) ppb	
	ppb	RSD	ppb	RSD
۱۰	۱۸۸/۰۹	۵/۲	۲۱۳/۳۲۱	۴/۳
۵۰	۴۴/۵۰۹	۱۵/۳	۴۴/۵۰۹	۱۴/۸
۱۰۰	۱۸/۵۹۲	۱۸/۲	۲۲/۲۰۸	۱۷/۳
۱۵۰	۱۲/۰۳۱	۱۸/۷	۱۵/۸۸۲	۱۸/۷
۲۰۰	۱/۱۷	۲۰/۳	۲/۷۸۱	۲۰/۱

جدول ۱۱- درصد شویش پلیمر یک و دو اورانیوم.

غلظت اسید (مولار)	درصد شویش پلیمر یک اورانیوم (VPA-H2O-U) ppb	درصد شویش پلیمر دو اورانیوم (VPA-NMP-U) ppb
۰/۰۵	۷۱/۸۳	۶۳/۴۲
۰/۱	۸۳/۲۹	۷۴/۸۸
۰/۵	۸۸/۶۴	۸۷/۱۱
۱	۹۶/۱۶	۹۷/۰۵

جدول ۱۳- نتایج تجزیه توسط دستگاه ICP-MS برای تعیین حجم رسوخ.

حجم اسید (میلی لیتر)	غلظت محلول عبوری از ستون پلیمر یک اورانیم (VPA-H ₂ O-U) ppb		غلظت محلول عبوری از ستون پلیمر یک اورانیم (VPA-NMP-U) ppb	
	ppb	RSD	ppb	RSD
۱۰	۲/۰۱۸	۰/۵	۰/۰۹۸	۱۵/۳
۵۰	۱/۰۱۹	۰/۸	۰/۲۸۹	۶/۷
۱۰۰	۰/۶۰۱	۸/۳	۰/۲۶۶	۶/۹
۱۵۰	۰/۷۱۹	۷/۷	۰/۳۸۵	۷/۱
۲۰۰	۰/۱۲۱	۹/۸	۰/۱۳۸	۸/۳

جدول ۱۴- غلظت اندازه‌گیری شده اورانیم پس از پیش‌تغلیظ توسط ICP-OES.

حجم اسید عبوری از ستون (میلی لیتر)	غلظت اورانیم اندازه‌گیری شده توسط دستگاه U-VPA-H ₂ O (ppb) ICP-OES		غلظت اورانیم اندازه‌گیری شده توسط دستگاه U-VPA-NMP (ppb) ICP-OES	
	ppb	RSD	ppb	RSD
آب چشمه زاگرس (۵۰ میلی لیتر عبوری)	۱۷۵/۸۹۹	۳۳/۳	۱۹۴/۷۲۶	۳۲/۹
چشمه در یزد (۲۰ میلی لیتر عبوری)	۹۱/۸۱۲	۳۸/۸	۹۰/۹۳۴	۳۹
قنات قم (۲۰ میلی لیتر عبوری)	۸۱/۵۱۳	۴۲	۸۱/۶۷۳	۴۳

جدول ۱۵- نتایج به‌دست آمده غلظت عنصر اورانیم در نمونه آب.

غلظت اورانیم اندازه‌گیری شده توسط دستگاه ICP-MS (ppb)				غلظت اورانیم اندازه‌گیری شده توسط دستگاه ICP-OES (ppb)				نام نمونه
U-VPA-H ₂ O		U-VPA-NMP		U-VPA-H ₂ O		U-VPA-NMP		نام ستون
ppb	RSD	ppb	RSD	ppb	RSD	ppb	RSD	
۱۸/۰۴۲	۳/۱	۲۰/۱۹۴	۲	۱۷/۵۸۹	۴۹/۳	۱۹/۴۶۹	۴۸/۶	آب چشمه زاگرس
۲۳/۶۱۰	۲/۸	۲۳/۶۱۰	۱/۷	۲۲/۹۳۶	۴۳	۲۲/۷۳۳	۴۵	چشمه در یزد
۲۱/۴۱۹	۲/۱	۲۱/۴۱۹	۱/۳	۲۰/۳۷۸	۴۱	۲۰/۴۱۸۳	۴۳	قنات قم

جدول ۱۶- LOD و LOQ برای عنصر اورانیم در آزمایشگاه ICP-MS.

سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور مرکز پژوهش‌های کاربردی علوم زمین آزمایشگاه ICP-MS		
نام عنصر	LOD	LOQ
U	۰/۰۰۳	۰/۰۱۰

References

- Kabanov, V. A., Efendiev, A. A. & Orujev, D. D., 1979- Preparation of Metal Ion-Imprinted Resins by Use of Complexation at the Aqueous-Organic Interface, *Appl. Polym. Sci.* 24, p.259.
- Khasawneh, M. A., Vallano, P. T. & Remcho, V. T., 2001- Affinity screening by packed capillary high performance liquid chromatography using molecular imprinted sorbents: II. Covalent imprinted polymers, *J. Chromatogr., A* 922, p.87–97.
- Nishide, H., Deguchi, J. & Tsuchida, E., 1976- Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template, p.169.
- Patel, A., Fouace, S. & Steinke, J. H. G., 2003- Enantioselective molecularly imprinted polymers via ring-opening metathesis polymerisation, *Chem. Commun.*, p.88–89.
- Percival, C. J., Stanley, S., Braithwaite, A., Newton, M. I. & McHale, G., 2002- Molecular imprinted polymer coated QCM for the detection of nandrolone, *Analyst* 127, p.1024–1026.
- Pérez, M. N. & Mayes, A. G., 2003- Comparative study of imprinted polymer particles prepared by different polymerisation methods.
- Sellergren, B., Lepistö, M. & Mosbach, K., 1988- Highly enantioselective and substrate-selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interactions—NMR and chromatographic studies on the nature of recognition, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 5853–5860.
- Wulff, G., Best, W. & Akelah, A., 1984- Enzyme-analogue built polymers: 17. Investigations on the racemic resolution of aminoacids, *React. Polym.* 2, p. 167–174.
- Yunhui, Z., Yongwen, L., Xijun, Ch., Xiaofang, R. & Jiali, L., 2007- Metal ion-small molecule complex imprinted polymer membranes: Preparation and separation characteristics.
- Xi-Zhong, L. & Yan-Ping, S., 2004- Evaluation of ionic imprinted polymers by electrochemical recognition of rare earth ions, *Trends Anal. Chem.* 23 - 28.

Uranium Ion Imprinted Polymer Synthesis, a New Approach to Analysis of Geological Samples (Water)

S. Veysseh ^{1*} & A. Rajabi Khorrani ²

¹ Ph.D. Student, Islamic Azad University- Arak Branch, Arak; Applied Geological Research Center of Iran, Karaj, Iran

² Professor, Islamic Azad University- Karaj Branch, Karaj, Iran.

Received: 2011 April 26

Accepted: 2011 October 22

Abstract

The purpose of this paper is to analyze geological samples (water) using cartridge in order to pre-concentration of these samples. In this paper, the study of Uranium ion imprinted polymer (IIP) synthesis is addressed. The Uranium ion complex in $(\text{CH}_3\text{Coo})_2 \text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is considered as the initial nucleus of polymer. This complex is formed by di vinyl phosphonic acid (VIP) ligand. Then, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) is used as cross linker and azobis isobutyronitril (AIBN) acting as initiator in polymerization is applied for the final synthesis of polymer. The synthesis of these polymers is performed by covalent interactions. The complex of non-imprinted polymer (NIP) is also synthesized under above-mentioned condition but without the presence of Uranium ion and ligand. IIP was obtained can be used as a high absorbent for solid phase extraction (IIP-SPE). In addition, the study of condition and tests such as pH effect on absorption, permeability factor, acid concentration and volume which is required for elution is conducted in order to test the column efficiency. The experimental evidences indicate that the maximum absorption of Uranium ion is in pH= 7. In addition, 1M nitric acid solution with 5 ml volume has the highest elution rate. The rate of uranium permeation was measured above 200 mm. The results were obtained by ICP-MS as reference and ICP-OES to promote the analytical reading and reduce the detection limit. These results indicate very high absorption of IIP for Uranium ions. It must be noted that this process was successfully applied for pre-concentration of geological samples, in particular water samples and led to the promotion of results from analyzing all metallic ions such as uranium ion in geological samples (water) by ICP-OES and analytical optimization with lower detection limit by ICP-MS.

Keywords: Ion Imprinted Polymer (IIP) Synthesis, Uranium, Vinyl Phosphonic Acid Ligand, ICP-MS, ICP-OES.

For Persian Version see pages 3 to 10

*Corresponding author: S. Veysseh; E-mail: S_Veysseh@yahoo.com