

محاسبه ثابت پایداری کمپلکس های اورانیوم (VI) با اسید آمینه آسپارژین در قدرتهای یونی مختلف به روش SIT

امیری، مجتبی

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده علوم هسته‌ای

چکیده:

تشکیل گونه‌های کمپلکس یون دی اکسو اورانیوم (VI) با آسپارژین در pH ۳/۵-۱/۰ در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد با استفاده از تکنیک پتانسیومتری و اسپکتروفوتومتری مطالعه شده است. در تحقیق حاضر ثابت پایداری کمپلکس اورانیل-آسپارژین در قدرت های یونی ۱/۰-۰/۱ مول بر لیتر از پرکلرات سدیم مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر قدرت یونی بر روی ثابت‌های تشکیل، بوسیله برهمکنش یون‌های ویژه (مدل SIT) ارزیابی شد و ثابت‌های پایداری ترمودینامیکی برای گونه‌های مختلف $(\log \beta^{\circ} M(HL)_2^{2+})$ و $\log \beta^{\circ} MHL^{2+} = 3.77$ محاسبه گردید. همچنین ضرایب برهمکنش‌های ویژه گزارش گردید. واژه گان کلیدی: ثابت پایداری، قدرت یونی، دی اکسو اورانیوم (VI)، آسپارژین، اسپکتروفوتومتری، پتانسیومتری

۱- مقدمه

اورانیوم یکی از ناخالصی‌های موجود در سنگهای فسفات می باشد که به طور گسترده به عنوان یک منبع فسفری برای کودهای شیمیایی و مکمل‌های غذایی دام استفاده می شوند. فسفات کلسیم به عنوان یک مکمل غذایی حیوانات، حاوی غلظت بالای ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر از اورانیوم می باشد [۱]. بنابراین مقادیر بالایی از اورانیوم با ورود به چرخه محیط زیست، از طریق آب و گیاه موجب آلودگی بدن انسان می گردد [۲-۵]. مطالعات بر روی اثرات محیطی و پرتوشناسی پزشکی ترکیبات اورانیوم (VI) در طول ۵۰ سال اخیر افزایش چشمگیری داشته است و تحقیقات بسیاری بر روی شیمی یون‌های دی اکسو اورانیوم (VI) برای مشخص کردن رفتار شیمیایی در اکوسیستم‌های خاکی و آبی صورت گرفته است [۶-۹]. علیرغم وجود تعداد زیادی داده‌های حاصل از پژوهش‌های مختلف بر روی شیمی یون اورانیل، متأسفانه برهمکنش‌های این یون در محیط آبی با ملکول‌های بیولوژیکی از قبیل آمینو اسیدها کمتر مورد بررسی قرار گرفته شده است. اخیراً تعدادی ویژگی‌های متمایز از تابع $\log \beta = f(I)$ گزارش شده است (β و I به ترتیب ثابت پایداری و قدرت یونی می

باشند). روش‌های زیادی برای تخمین ضریب فعالیت گونه‌های آبی در محلول‌های الکترولیت وجود دارد. در قدرت‌های یونی کم می‌توان از معادلات دبای - هوکل^۲ (۱-۱) و یا معادله دیویس^۳ رابطه (۲-۱) استفاده کرد.

$$I < 0.1M \quad \text{معادله (۱-۱)}$$

$$\log \gamma_i = \frac{-Z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + B a^0 \sqrt{I}}$$

$$I < 0.5M \quad \text{معادله (۲-۱)}$$

$$\log \gamma_i = -Z_i^2 A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right)$$

در روابط (۱-۱) و (۲-۱)، Z_i بار گونه i ، I قدرت یونی محلول و A ثابت وابسته به دما می‌باشد (در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در حلال آب A برابر ۰/۵۰۹ است). بعلاوه، مقدار b معمولاً برابر ۰/۲ در نظر گرفته می‌شود، اگرچه دیویس مقدار ۰/۳ را برای آن پیشنهاد کرد. محدوده‌ای که این معادلات در آن صادق هستند، توسط استوم^۴ و مورگان^۵ بررسی شده است [۱۰].

همچنین می‌توان از روش‌های پیتزر برای محاسبه ضریب فعالیت به خصوص در مخلوطی از الکترولیت-ها استفاده کرد. شاید این روش بهترین مدل برای محاسبه ضرایب فعالیت‌ها است که از دقت بالایی برخوردار می‌باشد. بخاطر معادلات بسیار پیچیده از این روش کمتر استفاده می‌شود و بیشتر از تئوری برهمکنش ویژه یا مدل SIT (برونشتد^۶ - گائینیم^۷ - اسکاچرد^۸) استفاده می‌شود [۱۱].

$$\log \gamma_i = -Z_i^2 D + \sum_k \varepsilon_{(i,k,I_m)} m_k \quad D = \frac{0.5091 \sqrt{I_m}}{1 + 1.5 \sqrt{I_m}} \quad (۳-۱)$$

کار حاضر مربوط به مطالعه یون دی اکسو اورانیوم (V) با اسید آمینه اسپارژین در محلول در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و در قدرت‌های یونی ۰/۱ تا ۱/۰ mol/dm^۳ از سدیم پرکلرات می‌باشد که با استفاده از تکنیک‌های پتانسیومتری و اسپکتروفتومتری صورت گرفته و در نهایت ثابت پایداری ترمودینامیکی و ضرایب برهمکنش ویژه استخراج گردیده است.

۲- روشهای تجربی

۲-۱) محاسبات تئوری

در تحقیق حاضر، ثابت پایداری ترمودینامیکی برای دو گونه کمپلکس $UO_2(HL)_2^{2+}$ و $UO_2(HL)_2^{2+}$ از طریق محاسبات کامپیوتری در قدرت یونی مختلف به دست آمده است. کمپلکس حاصله $M_x H_y L_z^{(nx+y-z)+}$ توسط ضرایب استوکیومتری x, y, z مشخص می شود. که در آن L, M و H به ترتیب نشان دهنده فلز، لیگاند و یون هیدروژن می باشد. برای واکنش تعادلی



ثابت پایداری کمپلکس تشکیل شده در یک محیط یونی (نمک 1:1 NX) با قدرت یونی I_m طبق رابطه زیر داده می شود:

$$\log \beta_{q,n,m} = \log \beta_{q,n,m}^\circ - m \log \gamma_M - q \log \gamma_L - n \log a_{H_2O} + \log \gamma_{q,n,m} + n \log \gamma_H \quad (2-2)$$

در رابطه فوق $\beta_{q,n,m}^\circ$ همان ثابت پایداری ترمودینامیکی می باشد.

لازم به ذکر است که غلظت الکترولیت بی اثر خیلی بیشتر از لیگاند، فلز و کمپلکس تشکیل شده است، لذا فقط برهمکنش گونه های موجود با گونه های الکترولیت را در نظر می گیریم. در نتیجه $I_m = mX$ اگر $M_N = 1$ را در رابطه (۳-۱) را در رابطه (۲-۲) جایگزین کنیم رابطه زیر بدست می آید.

$$\log \beta_{q,n,m} + \Delta Z^2 - p \log a_{H_2O} = \log \beta_{q,n,m}^\circ + \Delta \varepsilon I_m \quad (3-2)$$

که در آن

$$\Delta Z^2 = (mz_M - qz_L - n)^2 + n - mz_M^2 - nz_L^2 \quad (4-2)$$

و

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{(n,q,morX)} + n\varepsilon_{(H,X)} - q\varepsilon_{(L,N)} - m\varepsilon_{(M,X)} \quad (5-2)$$

در رابطه بالا $Z_L, Z_{(mz_M - nz_L - p)}, Z_M$ به ترتیب بارهای یون فلزی لیگاند و کمپلکس می باشد. رابطه (۳-۲) معادله خطی را می دهد که اگر بر اساس آن عبارت $\log \beta_{q,n,m} + \Delta Z^2$ را بر حسب I_m رسم کنیم، شیب آن خط برابر $\Delta \varepsilon$ و عرض از مبدا آن برابر $\log \beta_{q,n,m}^\circ$ خواهد بود که در اینجا فعالیت آب برابر واحد در نظر گرفته می شود. حال طبق رابطه (۵-۲)، نتایج بدست آمده برای $\Delta \varepsilon$ مقادیر ضرایب برهمکنش

گونه‌ها را نشان می‌دهد. محاسبات لازم برای بدست آوردن این نتایج به کمک نرم افزار کامپیوتری مربوطه صورت گرفته است که در جدول (۱-۲) گزارش شده است.

بر اساس مدل SIT، هر گونه ای که بیشترین مقدار $\epsilon_{(i,k,Im)}$ را به خود اختصاص دهد تاثیر قدرت یونی روی ثابت پایداری آن ماکزیمم خواهد بود. طبق نتایج بدست آمده گونه وابستگی زیادی به قدرت یونی دارد لازم به ذکر است که ضرایب برهمکنش مثبت و منفی تاثیرات مثبت و منفی را بر روی ثابت‌های تعادل نشان می‌دهد.

جدول ۱-۲- ضرایب برهمکنش گونه های مختلف

گونه ها	ضریب برهمکنش ویژه
$\epsilon(H^+, ClO_4^-)$	*۰/۱۴
$\epsilon(MHL^{2+}, ClO_4^-)$	۰/۰۴
$\epsilon(M(HL)_2^{2+}, ClO_4^-)$	۰/۱۴
$\epsilon(L, Na^+)$	-۰/۰۸
$\epsilon(M^{+2}, ClO_4^-)$	*۰/۲۳
$\epsilon(H_2L^+, ClO_4^-)$	-۰/۰۲
$\epsilon\Delta_{111}$	-۰/۵۲
$\epsilon\Delta_{122}$	۰/۴۱

* گرد آوری شده از مقالات

۳- یافته ها و بحث

وابستگی $\log\beta$ به قدرت یونی در الکترولیت حامل $NaClO_4$ در شکل ۳-۱ آورده شده است که در مورد تشکیل گونه های کمپلکس فوق صادق است. نتایج بدست آمده از مطالعات صورت گرفته در زمینه وابستگی قدرت یونی به ثابت‌های تشکیل کمپلکس و نیز تحقیق حاضر، نشان دهنده مینیمم مقادیر $\log\beta$ در محدوده قدرت یونی 0.3 تا 0.7 mol/dm^{-3} می باشد.

نتایج حاصل از این روش در قدرت یونی ثابت با نتایج بدست آمده از روش‌های دیگر مقایسه شده است. این مقایسه نشان دهنده نتایج متفاوت به دلیل اثرات ویژه بین یونی می باشد که در مدل SIT در نظر گرفته شده است. در این روش ضریب فعالیت به صورت زیر بیان می شود:

$$(1)$$

در این رابطه جمله دوم مفهوم برهمکنش کوتاه برد $\log \gamma_i = -Z_i^2 D + \sum_k \epsilon_{(i,k,Im)} m_k$ بر می‌گیرد. مقدار ضرایب برهمکنش $\epsilon_{(i,k,Im)}$ وابسته به بار یون‌های درگیر می باشد که برای گونه‌های بدون بار صفر در نظر گرفته شده است.

برای بدست آوردن ثابت پایداری ترمودینامیکی از مدل تئوری برهمکنش یون ویژه استفاده می کنیم

[۱۵-۱۲]. برطبق این مدل ثابت‌های تشکیل با معادله روبرو بیان می شود:

$$\log\beta_m = \log\beta^0 - Z^*d + f(\varepsilon, I_m) \quad (2)$$

در این معادله β_m ثابت تشکیل بر حسب مولال، β^0 ثابت تشکیل ترمودینامیکی و d ثابت دبای- هوکل، I_m قدرت یونی بر حسب مولالیت و $f(\varepsilon, I_m)$ یک ترم خطی وابسته به قدرت یونی و ضریب برهمکنش می باشند، که معمولا پارامترهای SIT نامیده می شوند. برای گونه های کمپلکس $UO_2(HL)_2^{2+}$ پارامترهای SIT در الکترولیت حامل $NaClO_4$

$$f(\varepsilon, I_m) = I_m[\varepsilon(M^{+2}, ClO_4^-) + \varepsilon(L^-, Na^+) + \varepsilon(H^+, ClO_4^-) - \varepsilon(MHL^{2+}, ClO_4^-)] \quad (3)$$

و برای گونه دوم $UO_2(HL)_2^{2+}$

$$f(\varepsilon, I_m) = I_m[\varepsilon(M^{+2}, ClO_4^-) + 2\varepsilon(L^-, Na^+) + 2\varepsilon(H^+, ClO_4^-) - \varepsilon(M(HL)_2^{2+}, ClO_4^-)] \quad (4)$$

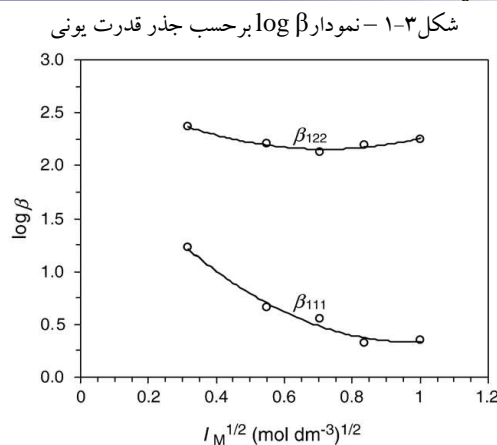
غلظت یون‌ها در محیط یونی معمولا خیلی بیشتر از گونه‌های واکنش دهنده می باشد، ضرایب برهمکنش یونی برای یون‌های بدون بار و یکسان در الکترولیت حامل صفر تعیین می شود. همچنین نیاز داریم که بدانیم چندین ضرایب برهمکنش برای گونه‌های مختلف که در معادله ۳ و ۴ آورده شده است. مقادیر $\varepsilon(M^{+2}, ClO_4^-)$ و $\varepsilon(H^+, ClO_4^-)$ از مقالات گردآوری شده [۱۲] و همچنین $\varepsilon(L^-, Na^+)$ و $\varepsilon(H_2L^+, ClO_4^-)$ از وابستگی ثابت‌های پرتونه شدن به قدرت یونی محاسبه شده است که در جدول (۱-۲) گزارش شده است معمولا زمانی که ضرایب برهمکنش از معادله ۲ بدست نمی آید می توان از معادله ۵ تغییر شکل داده شده برای تعیین ضرایب برهمکنش دیگر استفاده کرد.

$$\log\beta_m = \log\beta^0 - Z^*d + I_m\Delta\varepsilon \quad (5)$$

$\Delta\varepsilon$ مجموع ضرایب برهمکنش ویژه می باشد مقادیر ε برای گونه‌های کمپلکس آسپارژین بوسیله فیتینگ^۱ ثابت‌های تشکیل در قدرت‌های یونی مختلف بوسیله معادله ۵ تعیین می شود. همچنین توسط فیتینگ ثابت‌های تشکیل ترمودینامیکی را بدست می آوریم

جدول ۲-۲- ثابت‌های پایداری ترمودینامیکی گونه های مختلف

گونه ها	ثابت‌های پایداری ترمودینامیکی
$\log\beta^0 MHL^{2+}$	۳/۷۷
$\log\beta^0 M(HL)_2^{2+}$	۲/۲۹



References:

- [1] J. Arruda-Neto, V. Likhachv, G. Nogueira, G. Araujo, S. Camargo, G. Cavalcante, A. Cestari, V. vanin, Applied radiation and isotopes including data instrumentation and methods for use in agriculture industry and medicine. Appl. Radiat. Isotopes 54, 947-956, (2001)
- [2] F. Gharib, L.A Dogaheh, J. Chem. Eng. Data 48, 999, (2003)
- [3] F. Gharib, K. Zare, A. Taghvamanesh, A. Shamel, Ionic strength dependence of formation constants: complexation of cysteine with thallium(I). Main Group Met. Chem. 25, 647, (2002)
- [4] F. Gharib, F. S. Nik, Ionic strength dependence of formation constants: complexation of dioxovanadium (V) with tyrosine J. Chem. Eng. Data 49, 271, (2004)
- [5] F. Gharib, K. Zare, R. Cheraghali, Russ. Ionic strength dependence of formation constants, complexation of glutamic acid with uranium(VI) ion J. Inorg. Chem. 49, 949, (2004)
- [6] I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, H. Wanner, Chemical Thermodynamics of Uranium, Elsevier Science Publishers (1992).
- [7] Pettit, D. Powell, K. IUPAC Stability Constants Database, Academic Software, Otley, U. K (1997).
- [8] L.G. Sillen, A. E. Martell, Stability Constants of Metal- Ione Complexes, Special Publication 17, The Chemical Society, London(1964).
- [9] L.G. Sillen, A. E. Martell, Stability Constants of Metal- Ione Complexes, Supplement Special Publication 25, The Chemical Society, London(1971).
- [10] W. Stumm, J. J. Morgan, Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed. Willey (1995)
- [11] L.G. Sillen, A. E. Martell, Stability Constants of Metal- Ione Complexes, Special Publication 17, The Chemical Society, London(1964).
- [12] I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, Chemical Thermodynamics of Uranium, Amsterdam Elsevier Science Publishers, 1992.
- [13] I. Grenthe, A. Plyasunov, On the use of semiempirical electrolyte theories for the modeling of solution chemical data Pure Appl. Chem. 69, 951-958, (1997)
- [14] W. Runde, S.D. Relly, M.P. Neu, Geochim. Cosmochim. Acta 63, 3443, (1999)
- [15] A. Veyland, L. Dupont, J. Pirrard, J. Rimbault, M. Aplincourt, Eur. J. Inorg. Chem. 1765, (1998)