

اندازه گیری مقادیر کم اورانیوم با استفاده از کمپلکس سیترات اورانیل به روش

ولتامتری عاری سازی کاتدی

مهدی عسگری، محمد تقی زاده، مهسا بهزاد

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای، گروه پژوهشی میله ها و مجتمع سوخت

چکیده: اورانیوم(VI) با اسید سیتریک ایجاد یک کمپلکس پایدار می نماید. می توان از این کمپلکس جهت اندازه گیری بسیار دقیق و حساس اورانیوم به روش ولتامتری عاری سازی کاتدی با استفاده از الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی به عنوان الکتروود کار استفاده کرد. در این کار پژوهشی اثر برخی پارامترها مانند pH، غلظت لیگاند، پتانسیل پیش تغلیظ و زمان پیش تغلیظ بر روی حساسیت و گزینش پذیری روش بررسی گردیده است. حد تشخیص به دست آمده تحت شرایط بهینه آزمایشی یعنی بعد از ۱۵۰ ثانیه پیش تغلیظ برابر $10^{-9} \times 2/1$ مولار می باشد. شدت جریان قله متناسب با غلظت اورانیوم در محدوده $10^{-9} \times 2/1$ تا $10^{-7} \times 4$ مولار می باشد.

واژه های کلیدی: اورانیوم، اسید سیتریک، ولتامتری عاری سازی کاتدی، نانولوله های کربنی

۱- مقدمه

اورانیوم در آبهای محیطی در تعداد زیادی از مراکز انرژی اتمی یافت می شود. تلاشهای بسیاری برای گسترش روشهای تجزیه ای با حساسیت بالا برای اندازه گیری مقادیر جزئی اورانیوم صورت گرفته است. از آنجایی که بیشتر روشها، مانند اسپکتروسکوپی [۱]، کروماتوگرافی گازی [۲]، تیتراسیون تشکیل کمپلکس [۳]، فعالسازی با نوترون [۴] و پلاروگرافی پالسی [۵] برای تعیین مستقیم نمونه های حقیقی، از حساسیت کافی برخوردار نیستند، لذا مرحله پیش تغلیظ بسیار ضروری است. ولی این مرحله بسیار وقت گیر بوده و باعث پایین آمدن حساسیت می شود. بنابراین ضروری است که از روشهایی نظیر ولتامتری عاری سازی استفاده شود. البته باید ذکر گردد که در این روش ها نیز مرحله پیش تغلیظ وجود دارد ولی مانند سایر روشها یک یا چند مرحله مجزا بوده و وقت گیر نیست، بلکه جزئی از روش است که احتیاج به سیستمهای اضافی ندارد.

روش ولتامتری عاری سازی کاتدی یک روش قدرتمند برای مقادیر جزئی یونهای فلزی و مواد آلی می باشد. این روش بر اساس تجمع جذبی یونهای فلز کمپلکس شده با یک لیگاند مناسب، بر روی سطح الکتروود و سپس روبش پتانسیل در جهت منفی می باشد. از جمله مزایای این روش در مورد تجزیه مقادیر کم می توان به مواردی مانند حساسیت بالا، هزینه کم، امکان تجزیه نمونه های حقیقی بدون جداسازی اولیه می باشند. تاکنون چندین عامل کمپلکس ساز مانند کاپ فرون [۶]، اکسین [۷]، کلروآنیلک اسید [۸]، پروپیل گالات [۹] و بسیار لیگاندهای دیگر بر روی الکتروود قطره آویزان جیوه استفاده شده اند.

در این کار تحقیقاتی یک روش حساس و مناسب ولتامتری عاری سازی جذب کاتدی برای تعیین مقادیر اورانیوم در نمونه های آب ارائه شده است. این روش بر پایه تجمع جذبی مؤثر اورانیوم(VI) کمپلکس شده با سیترات روی الکتروود قطره آویزان جیوه و احیاء کمپلکس جذب شده می باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه ها

مواد اولیه مورد استفاده در این کار پژوهشی شامل اسید سیتریک، نیترات اورانیل، اسید کلریدریک که از شرکت مرک خریداری شده اند. تمامی محلول ها با آب مقطر رزینی دوبار تقطیر تهیه گردیده اند.



اندازه گیری های پلاروگرافی به وسیله یک دستگاه پلاروگراف مدل POL150 ساخت شرکت رادیومتر انجام شده است. در اندازه گیری ها از الکتروود قطره آویزان جیوه به عنوان الکتروود کار، از یک سیم نقره به عنوان الکتروود کمکی و از الکتروود نقره-نقره کلرید به عنوان الکتروود مرجع استفاده گردیده است. محلول ها قبل از انجام هر آزمایش به وسیله جریان گاز نیتروژن به مدت ۵ دقیقه اکسیژن زدایی شده است.

۲-۲- روش کار

۱-۲-۲- گروه دار کردن نانولوله های کربنی چند دیواره

برای گروه دار کردن نانولوله های کربنی چند دیواره، مقدار مشخصی از نانولوله های کربنی چند دیواره را در یک مخلوط ۱:۳ از اسید نیتریک: اسید سولفوریک به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد، رفلکس می نماییم. سپس، مواد باقی مانده را صاف کرده و با آب مقطر شستشو می دهیم تا pH آب عبوری از صافی برابر یا در حدود ۷ گردد. سپس، نانولوله های کربنی چند دیواره باقی مانده را در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت یک شب در شرایط خلأ خشک می کنیم.

۲-۲-۲- اصلاح الکتروود با نانولوله های کربنی چند دیواره

ابتدا سطح الکتروود کربن شیشه ای را به روشی که در قسمت های قبل ذکر گردید پیش تیمار می نماییم. سپس یک جوهر از نانولوله های کربنی چند دیواره و نافیون^۱ تهیه می نماییم. برای این منظور ۱۶ میلی گرم نانولوله کربنی چند دیواره به مخلوط ۰.۵ درصد نافیون اضافه می کنیم. بعد از اضافه کردن به مدت ۱۰ دقیقه جوهر را تحت اولتراسونیک قرار می دهیم تا همگن شود. در نهایت ۲۰ میکرولیتر از جوهر تهیه شده را روی سطح الکتروود کربن شیشه ای قرار داده و الکتروود را در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد خشک می نماییم.

۳-۲- روش آنالیز

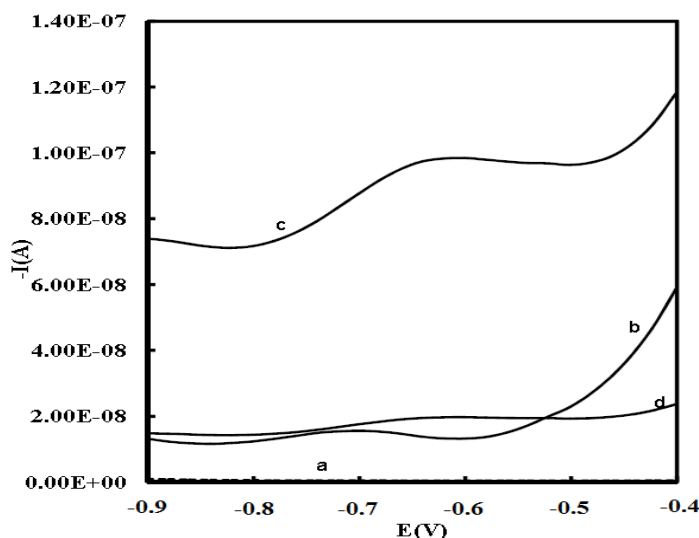
۱۰ میلی لیتر از الکتروولیت شامل 3×10^{-7} مولار اسید سیتریک و ۰.۱ مولار اسید کلریدریک و مقدار $10^{-7} \times 3$ مولار نیترات اورانیل به داخل ظرف نمونه دستگاه ریخته شد و برای مدت ۵ دقیقه اکسیژن زدایی گردید. سپس پتانسیل تجمع ۹۰۰- میلی ولت به الکتروود اصلاح شده اعمال گردید و در این مدت محلول به وسیله هم زن مغناطیسی با سرعت ۴۵۰ دور در دقیقه به هم زده شد. بعد از تجمع، هم زدن قطع شد و بعد محلول به مدت ۱۰ ثانیه به حال خود رها شد تا به تعادل برسد. سپس ولتامتری موج مربعی در محدوده ۹۰۰- تا ۴۰۰- میلی ولت با پالسهایی به اندازه ۲۵- میلی ولت و اندازه مراحل ۱۰ میلی ولت با مدت ۰.۱ ثانیه انجام گردید. تمامی اندازه گیری ها در دمای اتاق و در حالی که از روی محلول گاز نیتروژن عبور می کند انجام می شوند.

۳- بحث و نتیجه گیری

۱-۳- ولتامتری عاری سازی جذب کاتدی

شکل (۱) نشان دهنده ولتاموگرام موج مربعی UO_2-Cit در محدوده ۹۰۰- تا ۴۰۰- میلی ولت نسبت به الکتروود نقره-نقره کلرید می باشد. منحنی (a) نشان دهنده ولتاموگرام اسید سیتریک در غیاب اورانیوم می باشد که بعد از ۵ دقیقه تجمع در پتانسیل ۹۰۰- میلی ولت به دست آمده است. ولتاموگرام های اورانیوم در غیاب اسید سیتریک (b) و در حضور اسید سیتریک (c) بعد از ۵ دقیقه تجمع در پتانسیل ۹۰۰- میلی ولت نیز نشان داده شده اند. منحنی (d) نشان دهنده ولتاموگرام موج مربعی اورانیوم در حضور سیتریک اسید بدون پیش تغلیظ می باشد. چنان که مشاهده می شود قله ظاهر شده در پتانسیل ۶۰۰- میلی ولت مربوط به تبدیل UO_2^{2+} به UO_2^+ می باشد. با مقایسه این ولتاموگرامها می توان دریافت که ارتفاع قله کاهش اورانیوم بستگی به مدت زمان مرحله پیش تغلیظ و حضور اسید سیتریک دارد که نشان دهنده طبیعت جذبی محصولات دارد [۱۰-۱۲].

^۱ - Nafion

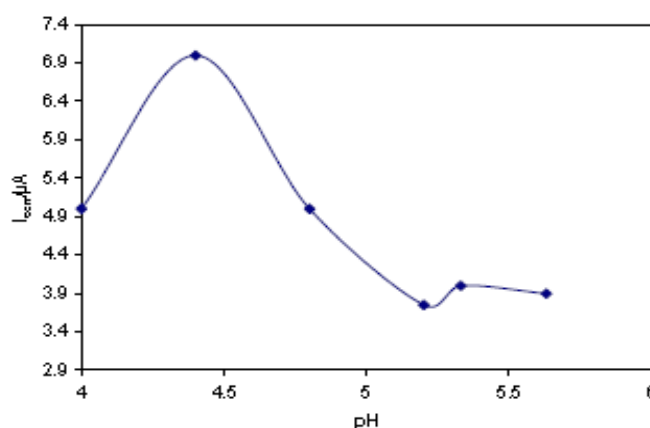


شکل ۱- ولتاموگرام موج مربعی مربوط به (a) سیتریک اسید، (b) اورانیوم بدون پیش تغلیظ، (c) اورانیوم با سیترات بعد از پیش تغلیظ برای ۵ دقیقه تجمع در پتانسیل -۹۰۰ میلی ولت، (d) اورانیوم با سیترات بدون پیش تغلیظ. غلظت اورانیوم ۱۰۰ ppb و غلظت سیترات ۱۰۰ ppb. پالس به اندازه ۲۵ میلی ولت و اندازه مراحل ۱۰ میلی ولت با مدت ۰/۱ ثانیه.

۲-۳- بهینه سازی شرایط

۱-۲-۳- اثر pH

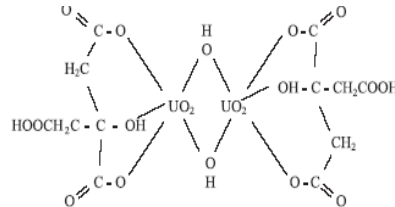
از الکترولیت های مختلفی به عنوان الکترولیت حامل استفاده گردید (استات سدیم، کلرید سدیم، و اسید کلریدریک). در بین این محلول ها، در HCl به غلظت ۰,۳ مولار بهترین جواب به دست آمد. برای محدوده pH بین ۴ تا ۵,۶ از بافر استات به غلظت ۰,۲ مولار استفاده گردید. نتایج این آزمایش را می توان در شکل (۲) مشاهده کرد.



شکل ۲- اثر تغییر pH بر روی شدت جریان قله کاهش اورانیوم.

با توجه به این نتایج می توان دریافت که در pH های کمتر از ۴,۵ جریان های بهتری در قله می توان به دست آورد. این موضوع را می توان این گونه توجیح کرد که در محدوده pH بین ۴-۷ مونومر $[UO_2Cit^-]$ تشکیل می شود و در pH های بالاتر تا pH=۹ کمپلکس با نسبت ۳:۲ (U/Cit) تشکیل می گردد [۱۳]. همچنین در pH بین ۳ تا ۵

گونه های دو هسته ای $[(UO_2)_2(Cit)_2]^{2-}$ مشاهده می شوند که به وسیله اکسیژن یا پل های هیدروکسیل به یکدیگر پیوند خورده اند [۱۴]. در pH های بالاتر کمپلکس های سه هسته ای U/Cit با نسبت های ۳:۳ و ۳:۲ در نظر گرفته می شوند.

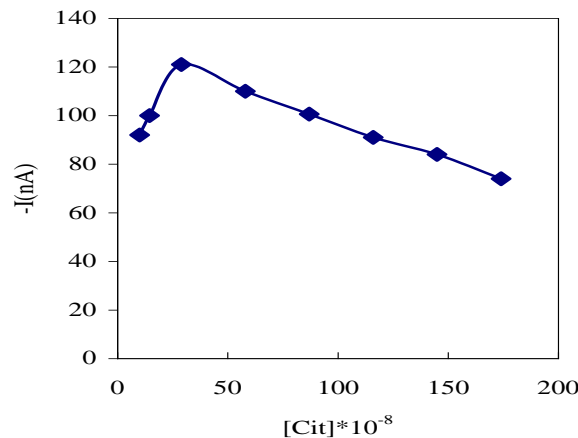


شمای کمپلکس $[UO_2Cit_2]$

بنابراین می توان گفت که گونه های دو هسته ای به راحتی احیاء می شوند و همچنین راحت تر جذب سطح الکترود جیوه می گردند. به همین دلیل شدت جریان های بیشتری را مشاهده می کنیم.

۳-۲-۲- اثر غلظت لیگاند

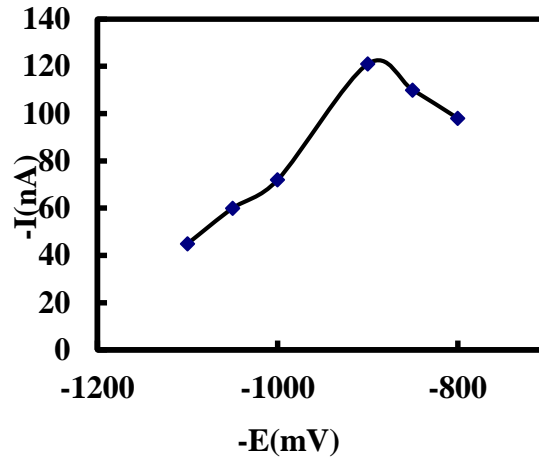
جریان های احیاء مربوط به غلظت 3×10^{-7} مولار U(V) در حضور نسبت های مختلفی از اسید سیتریک اندازه گیری شد. در تمامی موارد زمان پیش ۵ دقیقه تجمع در پتانسیل -۹۰۰ میلی ولت بود. نتایج این آزمایش را می توان در شکل (۳) دید. بر طبق این نتایج می توان دید که نسبت ۱ به ۱ بهترین نتیجه را حاصل می کند. بنابراین در تمامی موارد نسبت U/Cit ۱:۱ انتخاب شد.



شکل ۳- اثر تغییر غلظت لیگاند بر روی شدت جریان قله کاهش اورانیوم

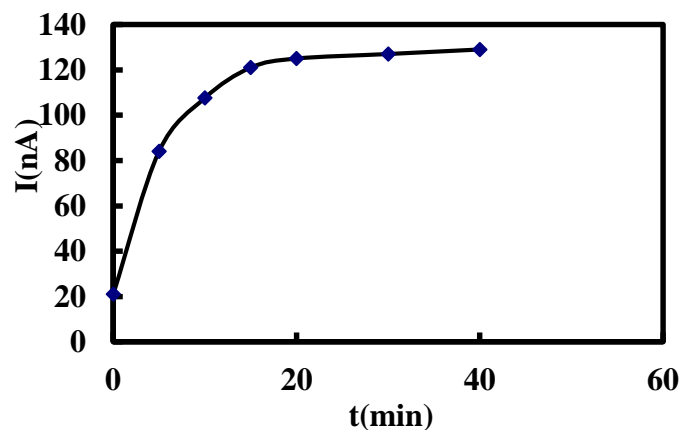
۳-۲-۳- اثر زمان پیش تغلیظ و پتانسیل پیش تغلیظ

اثر پتانسیل تجمع بر روی جریان قله U(VI) در محدوده پتانسیلی اعمالی ۰ تا -۳۰۰ میلی ولت بررسی گردید. منحنی شدت جریان قله به عنوان تابعی از پتانسیل تجمع را می توان در شکل (۴) دید. بررسی این منحنی نشان می دهد که با تغییر این پتانسیل از ۰ تا -۲۰۰ میلی ولت شدت جریان قله افزایش می یابد که احتمالاً مربوط به افزایش تجمع کمپلکس UO_2-Cit در سطح الکترود می باشد. با افزایش پتانسیل به مقادیر منفی تر کاهش در جریان قله را خواهیم داشت.



شکل ۴- اثر تغییر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان قله کاهش اورانیوم

اثر مدت زمان پیش تغلیظ بر روی شدت جریان قله نیز بررسی گردید و نتایج آن را می توان در شکل (۵) مشاهده نمود. بعد از زمان ۲۰۰ ثانیه، تغییر زمان اثری بر روی شدت جریان قله ندارد و این امر به دلیل این است که بعد از این مدت جذب و واجذب به یک تعادل می رسد. بنابراین زمان ۱۵۰ ثانیه به عنوان مدت زمان بهینه انتخاب گردید.



شکل ۵- اثر تغییر مدت زمان پیش تغلیظ بر روی شدت جریان قله کاهش اورانیوم.

۳-۳- محدوده خطی پاسخ دهی

با توجه به پارامترهای بهینه شده در مراحل فوق وابستگی جریان های قله کاهش کمپلکس اورانیوم به خوبی مشخص گردید. در محدوده ۱-۱۰۰ ppb منحنی کالیبراسیون این اندازه گیری رفتار خطی از خود نشان می دهد. که رابطه آن بصورت $y = 3 \times 10^{-8}x + 2675$ ($R^2 = 0.9892$) می باشد. که y نشانگر منفی جریان برحسب نانوامپر و x غلظت اورانیوم برحسب مولار می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این کار پژوهشی اثر برخی پارامترها مانند pH، غلظت لیگاند، پتانسیل پیش تغلیظ و زمان پیش تغلیظ بر روی حساسیت بررسی گردید. حد تشخیص به دست آمده تحت شرایط بهینه آزمایشی برابر $10^{-9} \times 10^{-9}$ مولار می باشد. شدت جریان قله با غلظت اورانیوم در محدوده $10^{-9} \times 10^{-9}$ تا 4×10^{-7} مولار متناسب می باشد. این لیگاند نسبت به لیگاندهای دیگر بیشتر در دسترس می باشد و ارزان قیمت تر می باشد. همچنین با استفاده از این لیگاند مدت زمان پیش تغلیظ نیز کمتر میشود و حد تشخیص آن در حد دیگر لیگاندها می باشد ولی از لیگاند کاپرون حد تشخیص بیشتری دارد.

References

- [۱] W. C. Li, D. M. Victor, C. L. Chakrabarti, Anal. Chem, ۱۹۸۰, ۵۲, ۵۲۰.
- [۲] F. Hao, B. Paull, R. P. Hddad, Chromatographia, ۱۹۹۶, ۴۲, ۶۹۰.
- [۳] S. F. Marsh, M. R. Betts, J. E. Rein, Anal. Chim. Acta, ۱۹۸۰, ۱۱۹, ۴۰۱-۴۰۴
- [۴] J. Holzbecher, D. E. Ryan, Anal. Chim. Acta, ۱۹۸۰, ۱۱۹, ۴۰۵-۴۰۸.
- [۵] B. K. Puri, L. Atamjyot, B. H. keemti, Anal. Sci. ۲۰۰۲, ۱۸, ۴۲۷.
- [۶] J. Wang, R. Setiadji, Anal. Chim. Acta, ۱۹۹۲, ۲۶۴, ۲۰۵-۲۱۱.
- [۷] J. Wang, R. Setiadji, L. Chen, J. Lu, S. Morton, Electroanalysis, ۱۹۹۲, ۴, ۱۶۱-۱۶۶
- [۸] S. Sander, W. Wafner, G. Henze, Anal. Chim. Acta, ۱۹۹۷, ۳۴۹, ۹۳-۹۹
- [۹] Z. Zhao, Z. Q. Gao, Electroanalysis, ۱۹۸۴, ۱, ۳۷۱-۳۷۶.
- [۱۰] C. W. Francis, M. E. Timpson, J. H. Wilson, J. Hazard. Mater. ۱۹۹۹, ۶۶, ۶۷-۸۷.
- [۱۱] L. Lin, S. Thonggamdee, J. Wang, Y. Lin, O. A. Sadik, S. Y. Ly, Anal. Chim. Acta, ۲۰۰۵, ۵۳۵, ۹-۱۳.
- [۱۲] M. Paneli, H. Ouguenoune, F. David, A. Bolyos, Anal. Chim. Acta, ۱۹۹۵, ۳۰۴, ۱۷۷-۱۸۶.
- [۱۳] C. Heinter, M. Bobtelsky, Bull. Soc. Chim. ۱۹۵۴, ۳۵۶-۳۵۹.
- [۱۴] I. Feldman, J. R. Havill, W. F. Newman, J. Am. Chem. Soc. ۱۹۵۴, ۷۶, ۴۷۲۶-۴۷۳۲.