

پایش اورانیوم (VI) در نمونه‌های آبی پس از پیش تغلیظ با سیلیکای نانومتخلخل اصلاح شده و واکنش رنگی با Br-PADAP

حسین شهبابی فراهانی^۱، مصطفی نجفی^{۲*}، محمد بهبهانی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، ۲. دانشیار دانشگاه جامع امام حسین (ع)، ۳. دکتری شیمی تجزیه دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده شیمی (دریافت: ۹۲/۱۲/۰۴، پذیرش: ۹۳/۴/۴)

چکیده

در این مقاله یک روش جدید برای آشکارسازی چشمی مقادیر بسیار کم اورانیوم (VI) در نمونه‌های آبی معرفی شده است. این روش شامل دو مرحله پیش تغلیظ اورانیوم با استفاده از یک سیلیکای نانومتخلخل اصلاح شده با گروه آمین و سپس شناسایی آن به وسیله کمپلکس رنگی حاصل از واکنش معرف رنگزای ۲- (۵- برمو ۲-پیریدیل آزو) -۵- دی اتیل آمینوفنول (Br-PADAP) است. عوامل مؤثر بر پیش تغلیظ و تشکیل کمپلکس رنگی اورانیوم (VI) بررسی و بهینه شدند. اثر برخی یون‌های فلزی مزاحم مانند یون‌های مس (II)، آهن (II)، روی (II)، نیکل (II)، سرب (II)، توریوم (IV) و کادمیوم (II) با غلظت ۵۰ ppm نشان داد در این غلظت هیچ کدام از یون‌ها (به جز یون مس) مزاحمتی برای انجام روش ندارند. حد تشخیص این روش در حدود ۰/۰۲ ppm به دست آمد. این غلظت برای توسعه یک روش آشکارسازی چشمی به صورت کیت آشکارساز میدانی بسیار مطلوب است. با این روش آشکارسازی مقادیر بسیار کم اورانیوم (VI) در نمونه‌های آب شهر، آب دریا و آب چاه با موفقیت انجام شد.

کلید واژه‌ها: اورانیوم (VI)، سیلیکای نانومتخلخل، Br-PADAP، آشکارسازی.

Monitoring of Uranium (VI) in Water Samples after Preconcentration with Modified Nanoporous Silica and Color Reaction by Br-PADAP

H. Shahrabi Farahani, M. Najafi*, M. Behbahani
Imam Hossein University

Abstract

In this work, a novel method for trace detection of uranium (VI) in water samples is introduced. The method involves two-steps: selective preconcentration of uranium (VI) using amine functionalized nanoporous silica and reaction of uranium (VI) with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (Br-PADAP) to reach a colorful complex. The effect of various parameters on preconcentration and formation of uranium (VI) complex were studied and optimized. The effect of some metal ions interferences such as Cu (II), Fe (II), Zn (II), Ni (II), Pb (II), Th (IV) and Cd (II) with the concentrations of 50 ppm reveal that these ions (except for Cu(II)), does not have any interference in this method. The detection limit of the method was obtained as 0.02 ppm. This concentration is appropriate for developing the eye sensing technique for trace detection of uranium (VI) ions. The method was successfully applied for trace detection of uranium (VI) in tap, sea and well water samples.

Keywords: Uranium (VI), Nanoporous Silica, Br-PADAP, Detection.

* Corresponding Author Email: mnajafi@ihu.ac.ir

۱. مقدمه

عنصر اورانیوم به چهار طریق برای انسان مخاطره انگیز است:

- به عنوان فلز سنگین سمی
- به عنوان یک ماده شیمیایی سرطان‌زا
- به عنوان یک مختل کننده غدد درون ریز و
- به عنوان یک ماده رادیواکتیو سرطان‌زا

با توجه به یکسان بودن سه مورد اول از چهار مخاطره فوق برای اورانیوم طبیعی (U) و اورانیوم تهی شده (DU)، اثرات آن‌ها بر روی انسان بسیار به یکدیگر شبیه است به جز اینکه اورانیوم تهی شده حدود ۷۵ درصد از رادیواکتیویته اورانیوم طبیعی را داراست. DU محصول فرعی تولید اورانیوم غنی شده برای تسلیحات هسته‌ای است که به صورت مستمر به وسیله نیروهای نظامی اروپا و آمریکا در جنگ‌های اخیر در خاورمیانه و منطقه بالکان مورد استفاده قرار گرفته است. گزارش‌های زیادی از آسیب‌های جدی به نظامیان و غیرنظامیان در این جنگ‌ها وجود دارد که ناشی از اثرات این تسلیحات می‌باشد [۱]. به علت پرتوایی و نفوذ کم پرتوهای آلفا، خطر حادی نسبت به پرتوگیری خارجی برای DU، وجود ندارد. خطر عمده وقتی ایجاد می‌شود که این مهمات به هدف برخورد نموده و غبار DU به وجود آید. با ته نشست ذرات آئروسول بر روی زمین یا آب‌های سطحی، آلودگی محیطی به وجود می‌آید. این آلودگی می‌تواند تحت شرایط جوی مانند باد و باران به مناطق دیگر نیز سرایت کند [۲]. در صورتی که افراد از طریق هوا، آب و غذا در معرض غبار DU قرار گیرند، این ماده در بدن خیلی سریع جذب شش‌ها و روده می‌شود. همچنین بخشی از آن از طریق جریان خون در بافت‌ها به ویژه کلیه‌ها و استخوان‌ها رسوب می‌کند. اورانیوم، باعث مسمومیت و اختلال در فعالیت کلیه‌ها، سیستم قلبی عروقی، کبد، سیستم‌های عضلانی و عصبی شده و به DNA نیز آسیب می‌رساند [۳].

برای جلوگیری از اثرات بسیار مخرب آلودگی‌های ناشی از این تسلیحات که به صورت گرد و غبار، محلول در آب و مخلوط با خاک منطقه مورد اصابت باقی می‌ماند، باید به سرعت از قرارگیری نیروها در معرض تجهیزات، آب و خاک آلوده به این مواد رادیواکتیو جلوگیری شود. گام اول در این اقدام پدافندی، پایش و آشکارسازی به موقع آلودگی DU می‌باشد. با شناسایی و آشکارسازی سریع می‌توان از انتقال و استقرار یگان‌های رزمی به منطقه آلوده جلوگیری کرد و در صورت لزوم از تجهیزات حفاظت و ایمنی مناسب استفاده نمود.

بر این اساس تاکنون روش‌های شیمیایی و فیزیکی متعددی برای ردیابی و اندازه‌گیری اورانیوم (VI) در محیط‌های مختلف آب، خاک، گیاهان و محیط‌های بیولوژیک معرفی شده و مورد استفاده قرار گرفته است. بعضی از این روش‌ها عبارتند از: طیف سنج جرمی

جفت شده القایی (ICP-MS) [۴]، روش تجزیه با فعال‌سازی نوترون [۵] و [۶]، طیف سنجی آلفا [۷] و تجزیه فسفرسانس سینتیکی [۸] و [۹]. وجه مشترک همه این روش‌ها نیاز به مراحل پیچیده و سخت تهیه نمونه و به‌کارگیری تجهیزات حساس و آزمایشگاهی برای آنالیز می‌باشد.

یافتن روشی مناسب با سرعت و صحت بالا، عدم نیاز به مراحل زمان‌بر و پیچیده تهیه نمونه، عدم نیاز به تجهیزات دستگاهی پرهزینه و با قابلیت استفاده میدانی برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم اورانیوم (VI) در آب و غبارات موجود در محیط یکی از نیازهای دفاعی نیروهای مسلح است. برای آزمایش سریع نمونه‌ها به ویژه در آنالیزهای میدانی، روش‌های آشکارسازی رنگ سنجی از جمله روش‌هایی هستند که می‌توانند بیشتر از سایر روش‌ها مورد استفاده قرار گیرند. در سال‌های اخیر حسگرهای نوری برای آشکارسازی و تعیین یون اورانیوم (VI) توسعه داده شده‌اند [۱۴-۱۰] ولی به دلیل استفاده از سامانه طیف نور سنج و وجود مزاحمت برخی کاتیون‌ها همچنان مناسب کاربردهای میدانی نیستند.

یکی از مواردی که می‌تواند در بهبود حد تشخیص روش‌های آشکارسازی رنگ سنجی برای کاربردهای میدانی مؤثر باشد استفاده از روش‌های ساده پیش تغلیظ است [۱۵]. بنابراین برای پایش یون‌های اورانیوم در محیط باید ابتدا عمل استخراج و پیش تغلیظ انجام شود که در بین روش‌های پیش تغلیظ، استخراج فاز جامد به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردش بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۶ و ۱۷].

باتوجه به خصوصیات مناسب مواد مزوپروس از قبیل: وجود حفرات ۲ تا ۱۰ نانومتری، نسبت سطح به حجم بسیار بالا (حدود ۱۰۰۰ متر مربع در هر گرم)، نفوذپذیری یا تراوایی زیاد و گزینش‌پذیری شکل و اندازه خوب [۱۸ و ۱۹] این ترکیبات می‌توانند به عنوان گزینه مناسب برای پیش تغلیظ مورد استفاده قرار گیرند.

در این پژوهش با هدف توسعه روش رنگ سنجی برای آشکارسازی مقادیر بسیار کم اورانیوم در آب بدون استفاده از سامانه‌های آزمایشگاهی مرسوم و فقط با مشاهده چشمی تغییر رنگ از یک نوع سیلیکای نانومتخلخل عامل‌دار شده به عنوان جاذب جامد برای پیش تغلیظ اورانیوم استفاده شد. همچنین از معرف رنگی Br-PADAP (شکل ۱) که قدرت رنگ‌زایی و پایداری بیشتر و بهتری نسبت به سایر معرف‌های رنگ‌زا از قبیل آرسنازو^۲ III، تیوسیانات^۳، دی بنزوئیل متان^۴ و ملوکسیکام^۵ دارد [۲۰]، برای تشکیل کمپلکس رنگی با اورانیوم (VI) استفاده گردید. نتایج نشان داد که استفاده از سیلیکای نانومتخلخل عامل‌دار شده به عنوان جاذب، زمان پاسخ سریع و حد تشخیص بسیار مناسبی را برای پایش چشمی اورانیوم به همراه دارد.

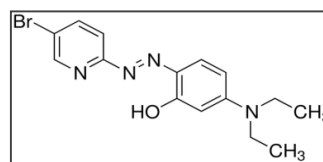
^۲ArsenazoIII

^۳Thiocyanat

^۴Dibenzoylmethane

^۵Meloxicam

^۱ Depleted Uranium



شکل ۱. ساختار Br-PADAP [۱۰]

مخلوط ایجاد شده برای مدت زمان ۱ ساعت هم زده شد. سپس ۲ گرم از ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان به مخلوط اضافه و برای مدت زمان ۱۲ ساعت رفلکس شد. بعد از مدت زمان یاد شده پودر تهیه شده صاف و به ترتیب با تولوئن و استون شستشو داده شد و سپس پودر خشک و برای مراحل بعد مورد استفاده قرار گرفت.

آنالیز سیلیکای نانو متخلخل عامل‌دار: جهت شناسایی ماده سنتزی از دستگاه‌های میکروسکوپی الکترونی عبوری مدل Philips CM200، دستگاه اسپکتروفتومتر FTIR پرکین المر Spectrum 100، دستگاه آنالیز حرارتی مدل STA503، Bahar و دستگاه پراش اشعه ایکس مدل STOE X-Ray Diffractometer استفاده شد.

روش استخراج و پیش تغلیظ: پس از سنتز سیلیکای نانو متخلخل، مقادیر مشخصی سیلیکا به ۲۵ میلی‌لیتر محلول‌های اورانیوم (VI) با غلظت‌های مختلف و محلول شاهد در محیط‌هایی با pH مختلف اضافه شد. پس از هم‌زدن، صاف کردن و خشک کردن پودرها، با افزودن ۵۰ میکرولیتر معرف رنگزای Br-PADAP، کارایی این روش برای جداسازی و پیش تغلیظ یون اورانیوم (VI) در نمونه‌های آبی بررسی شد. در این بخش شرایط مختلفی از قبیل مقدار سیلیکا، pH محیط جذب، زمان جذب یا تماس، غلظت یون اورانیوم (VI)، نوع استخراج (از محلول و ستونی) و گزینش‌پذیری در مجاورت کاتیون‌های مزاحم مورد آزمایش قرار گرفت.

آشکارسازی اورانیوم (VI) با معرف رنگی: از بین معرف‌های رنگزای مورد استفاده در روش‌های رنگ سنجی، معرف Br-PADAP که نسبت به معرف‌های دیگر دارای مزیت بیشتر از جمله حد تشخیص بسیار پایین و تأثیرپذیری کم در مقابل یون‌های مزاحم موجود در محیط است [۱۰ و ۲۰]، انتخاب شده و از مشاهده تغییر رنگ ایجاد شده بین معرف Br-PADAP و یون‌های اورانیوم (VI)، کارایی مرحله پیش تغلیظ و سپس آشکارسازی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

محلول Br-PADAP دارای رنگ زرد متمایل به نارنجی با طول موج بیشینه جذب ۴۴۰ nm می‌باشد. پس از واکنش این ترکیب با یون‌های فلزی، کمپلکسی تشکیل می‌شود که دارای رنگ ارغوانی (در غلظت‌های بالا بنفش) و طول موج بیشینه جذب ۵۷۸ nm است. تغییر رنگ به نحوی است که تمایز تغییر رنگ به وضوح با چشم قابل تشخیص است.

برای دستیابی به بهترین شرایط تغییر رنگ، عواملی از قبیل pH محیط برای تشکیل کمپلکس، حجم، نوع و غلظت بافر، حجم و غلظت معرف رنگ‌زا و زمان تشکیل کمپلکس (ایجاد رنگ قابل مشاهده با چشم) مورد بررسی قرار گرفتند و مقادیر مناسب هر کدام تعیین شد.

۲. بخش تجربی

۲-۱. مواد

(۵- برم ۲-پیرییدیل آزو)-۵-دی اتیل آمینوفنول (Br-PADAP)، اتانول، اورانیل استات، سدیم هیدرواکساید، استیک اسید، پرکلریک اسید، نیتریک اسید ۷۵٪، سولفات مس، کلرید کادمیوم، نیترات سرب، نیترات نیکل، نیترات توریم، کلرید آهن II و استات روی، مونو سدیم فسفات، دی سدیم فسفات، تری اتانول آمین همگی از شرکت MERCK آلمان تهیه شدند. ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شد. آب مقطر (دیونیزه) برای رقیق‌سازی و تهیه محلول‌ها استفاده شد.

۲-۲. تهیه محلول‌ها

برای تهیه محلول ۱۰۰ ppm اورانیل استات، مقدار ۰/۰۱۸ گرم از نمک اورانیل استات دی هیدراته $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ - درون ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد.

برای تهیه محلول ۰/۰۰۱ مولار برم پاداپ، مقدار ۰/۰۰۸۷ گرم از پودر برم پاداپ $(C_{15}H_{17}BrN_4O)$ ، را در اتانول خالص حل نموده و به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانده شد. محلول ۰/۰۰۰۱ مولار، با رقیق‌سازی ۲/۵ میلی لیتر از آن با اتانول در حجم ۲۵ میلی لیتر تهیه گردید.

برای تهیه بافر تری اتانول آمین یک مولار، ۳/۳ میلی لیتر از اسید نیتریک ۷۵ درصد را به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده و ۱۴/۹۲ گرم (۱۲ میلی لیتر) تری اتانول آمین همراه با هم‌زدن برای انحلال کامل به آن اضافه شد.

برای تهیه ۱۰۰ میلی لیتر بافر استات سدیم ۰/۳ مولار و pH برابر ۴، مقدار ۱/۷۹ میلی لیتر اسید استیک را با آب مقطر به حجم حدود ۸۰ میلی لیتر رسانده و قطره قطره محلول سود به آن افزوده تا زمانی که pH محلول به ۴ برسد. در آخر حجم محلول به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد.

۲-۲. روش کار

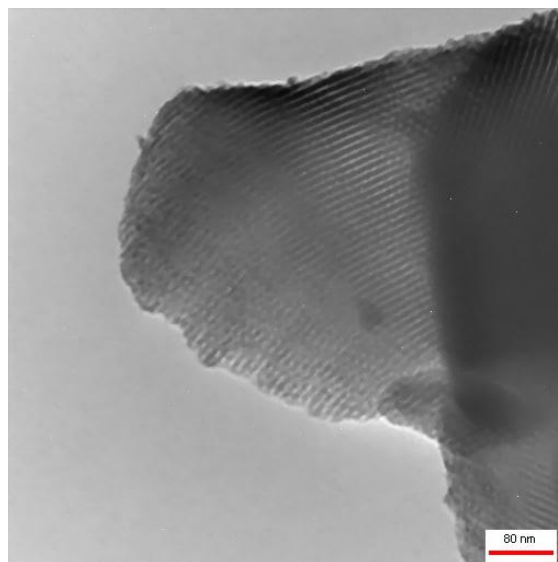
سنتز MCM-41^۱ عامل‌دار: MCM-41، مطابق روش زیر تهیه شد [۲۱]. سپس ماده نانومتخلخل MCM-41، با استفاده از روش پیشنهادی توسط جانسون و همکارانش [۲۲] به وسیله گروه‌های آمین اصلاح شد. بدین منظور میزان ۱ گرم از ماده نانومتخلخل MCM-41 در ۵۰ میلی لیتر تولوئن به صورت سوسپانسیون درآمد و

^۱ Mobil Composition of Materials

۳. نتایج و بحث

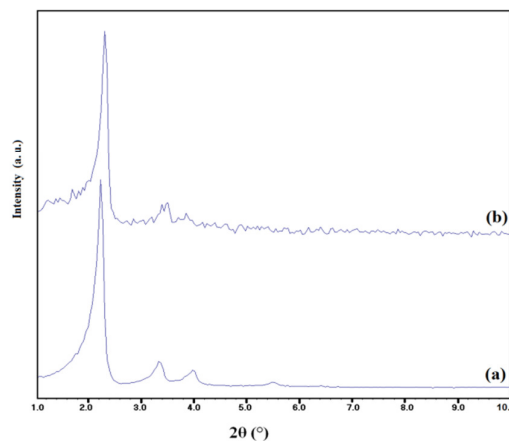
۳-۱. مشخصه‌یابی MCM-41 عامل‌دار

شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مزوپروس سیلیکاتی نوع MCM-41 عامل‌دار را نشان می‌دهد. در این شکل حفرات با اندازه تخلخل زیر ۱۰ نانومتر که اثبات‌کننده نانو متخلخل بودن ساختار است قابل مشاهده می‌باشد.



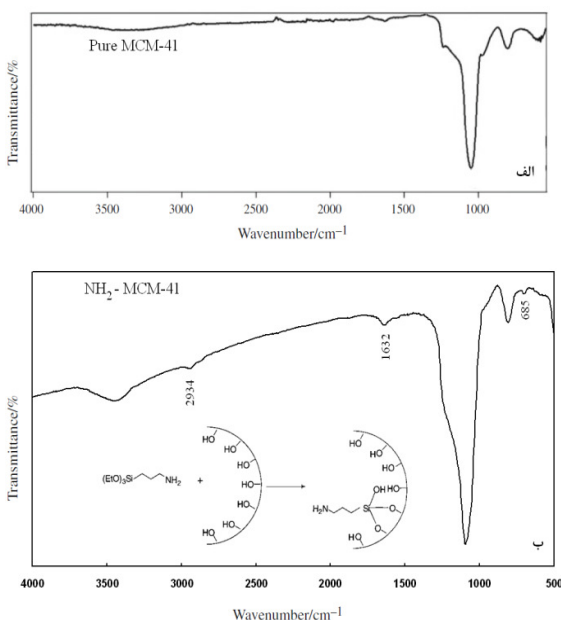
شکل ۲. تصویر TEM سیلیکای نانومتخلخل عامل‌دار شده با آمین

پراش اشعه ایکس این ترکیب هم نشان داد که ساختار نانوحفره‌ها حفظ شده است (شکل ۳). همچنین با مقایسه با ترکیب اولیه گزارش شده و از روی جابه‌جایی پیک می‌توان نتیجه گرفت که سطح داخلی حفره‌های این ترکیب با گروه‌های آمین عامل‌دار شده است ولی همچنان حفره باقی مانده‌اند.



شکل ۳. تصویر XRD سیلیکای نانومتخلخل (a) MCM-41 و (b) NH₂-MCM-41

اسپکتروسکوپی FT-IR برای مطالعه ساختاری و اثبات عامل‌دار شدن سطح سیلیکا انجام گرفت. شکل (۴-الف) طیف FT-IR مربوط به MCM-41 خالص [۲۳] و شکل (۴-ب) طیف NH₂-MCM-41 را نشان می‌دهد. با مقایسه این دو طیف مشاهده می‌شود برای نمونه‌های اصلاح شده با گروه‌های آمین دو پیک جدید در ۶۸۵ و ۱۶۳۲ cm⁻¹ که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی Si-C و کشش نامتقارن C-N می‌باشند، ظاهر شده‌اند [۲۴]. این دو پیک مربوط به اتصال گروه -Si-(CH₂)₃-NH₂ بعد از اصلاح می‌باشند.



شکل ۴. تصویر اسپکتروسکوپی FT-IR سیلیکای نانومتخلخل MCM-41 (الف) و NH₂-MCM-41 (ب)

علاوه بر این در MCM-41 عامل‌دار شده با گروه‌های آمین، ارتعاش کششی مربوط به گروه -CH₂- را در ۲۹۳۴ cm⁻¹ و گروه‌های زنجیر پروپیل متصل به Si دارا می‌باشد. این ترکیب در حالت آزاد دارای ارتعاش ۲۸۵۲ cm⁻¹ است [۲۵] که به دلیل متصل شدن به MCM-41 در طیف IR مشاهده نمی‌شود و دلیل مشخصی برای عامل‌دار شدن MCM-41 می‌باشد.

برای بررسی پایداری حرارتی این جاذب و همچنین تعیین میزان گروه عاملی آمین تثبیت شده روی آن، آنالیز حرارتی ترکیب انجام شد. بر طبق این آنالیز (شکل ۵) حدود ۲۰٪ کاهش وزن مشاهده شده مربوط به اصلاح سیلیکای نانو متخلخل با گروه‌های آمین می‌باشد که این کاهش وزن معادل ۳/۳ mmol g⁻¹ از جاذب سنتز شده است.

به صورت تجربی مشخص شد یون‌های اورانیوم (VI) جذب سیلیکا نمی‌شود. بنابراین برای جذب اورانیوم (VI) توسط سیلیکای نانومتخلخل انتخاب شد.

جدول ۱. اثر pH محیط بر میزان جذب اورانیوم (VI) (ppm) توسط سیلیکا

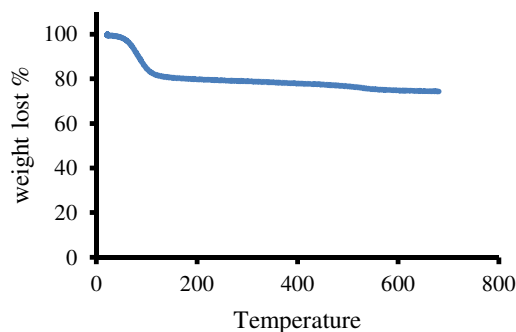
pH محیط	۲	۴	۷
تغییر رنگ سیلیکا	زرد	ارغوانی	زرد

زمان جذب یا تماس: میزان جذب یون اورانیوم (VI) با غلظت ۱ ppm به وسیله پودر سیلیکا در زمان‌های ۱، ۳ و ۵ دقیقه تماس و هم‌زدن پودر با محلول اورانیوم مورد بررسی قرار گرفت که تغییر رنگ سیلیکا به ارغوانی در نمونه‌های مربوط به ۳ و ۵ دقیقه زودتر از دو نمونه دیگر اتفاق افتاد. چون کاهش زمان در آشکارسازی از اهمیت به‌سزایی برخوردار است، بنابراین زمان بهینه برای جذب یا تماس سیلیکا با محلول اورانیوم (VI) ۳ دقیقه تعیین شد.

غلظت یون اورانیوم (VI): میزان استخراج اورانیوم (VI) به وسیله پودر سیلیکا به عنوان فاز جامد از محلول (بیج) و استخراج ستونی در غلظت‌های مختلف یون اورانیوم (VI) (۱۰۰، ۱۰، ۵، ۱، ۰/۵ و ۰) مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر تغییر رنگ ناشی از جذب اورانیوم (VI) و زمان آن‌ها در غلظت‌های مختلف توسط سیلیکای نانومتخلخل عامل‌دار شده (جدول ۲) نشان می‌دهد که هرچه غلظت یون اورانیوم (VI) در محلول پس از اضافه کردن معرف Br-PADAP بیشتر باشد، تغییر رنگ سیلیکا به رنگ ارغوانی پررنگ‌تر بوده و زمان تغییر رنگ کوتاه‌تر خواهد بود. همچنین در غلظت‌های کمتر از ۵ ppm، به دلیل کاهش یون‌های اورانیوم (VI) و قرار گرفتن آن‌ها در عمق سیلیکا، برهم‌کنش Br-PADAP با یون‌ها به تأخیر افتاده و زمان تغییر رنگ به شدت کاهش می‌یابد. این نتایج نشان داد جذب و پیش تغلیظ یون‌های اورانیوم (VI) توسط سیلیکا به خوبی انجام می‌گیرد و مشکل تأخیر در زمان تغییر رنگ مربوط به آشکارسازی یون‌های اورانیوم (VI) می‌شود که برای رفع این مسئله در قسمت تشکیل کمپلکس رنگی و آشکارسازی یون‌های اورانیوم (VI) بحث و راهکارهای انجام شده معرفی می‌شود.

۳-۴. تأثیر عوامل مختلف در تشکیل کمپلکس رنگی Br-PADAP با یون‌های اورانیوم (VI) موجود در جاذب

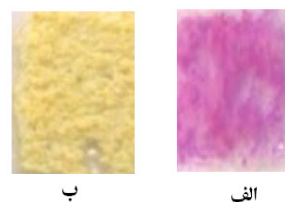
pH محیط تشکیل کمپلکس: تشکیل کمپلکس Br-PADAP با اورانیوم (VI) و بررسی جذب در محلول وابسته به pH محیط بوده و به طور معمول در pH‌های قلیایی، واکنش مناسب اتفاق می‌افتد [۱۰ و ۱۳]. در آزمایش‌های قبل (غلظت‌های بالای ۵ ppm) استفاده از pH خنثی برای تغییر رنگ در زمان کمتر از ۳ دقیقه کفایت می‌کرد با این وجود برای غلظت‌های کمتر از ۵ ppm زمان تغییر



شکل ۵. تصویر TGA سیلیکای نانومتخلخل NH₂-MCM-41

۳-۲. بررسی عملکرد جاذب در جداسازی و پیش تغلیظ اورانیوم (VI)

برای ارزیابی اولیه عملکرد سیلیکای نانومتخلخل در جداسازی یون اورانیوم (VI) از یون‌های دیگر موجود در نمونه‌های آبی و همچنین پیش تغلیظ این یون برای دستیابی به حد تشخیص مطلوب، فرایند استخراج و پیش تغلیظ به روش شرح داده شده در بند ۲-۲-۳ برای نمونه محلول حاوی ۵ ppm اورانیوم (VI) و نمونه شاهد انجام شد و پس از خشک کردن پودر جاذب تحت تأثیر محلول Br-PADAP قرار داده شد. نتایج به دست آمده در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد رنگ پودرهای سیلیکای حاصل از استخراج محلول حاوی اورانیوم (VI) و محلول شاهد به ترتیب ارغوانی و زرد شدند. با مقایسه تغییر رنگ دو نمونه مشخص شد سیلیکا به خوبی یون‌های اورانیوم (VI) را پیش تغلیظ کرده است.



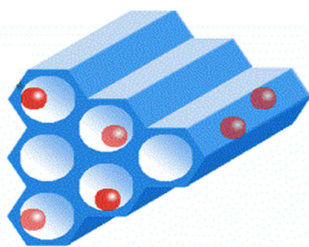
شکل ۶. تغییر رنگ سیلیکا در حضور (الف) و عدم حضور (ب) اورانیوم

۳-۳. اثر عوامل مختلف بر جداسازی و پیش تغلیظ اورانیوم (VI)

pH محیط جذب: میزان جذب یون اورانیوم (VI) با غلظت ۱ ppm به وسیله پودر سیلیکا در pH‌های ۲، ۴ و ۷ مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در جدول (۱) نشان داده شده است، تنها در pH=۴ رنگ ارغوانی که نشان‌دهنده حضور اورانیوم (VI) ناشی از پیش تغلیظ توسط جاذب می‌باشد، مشاهده می‌شود. در pH=۲ گروه‌های عاملی -NH₂ با پروتون‌های موجود در محلول واکنش داده و مانع جذب اورانیوم (VI) می‌شود. به همین منظور برای واجد یون‌های اورانیوم (VI) می‌توان از تغییر شرایط pH استفاده کرد. در pH=۷

۲۵ میکرولیتر سبب تغییر رنگ ناقص شده و حجم ۱۰۰ میکرولیتر نیز در بعضی نمونه‌ها خطای مثبت ایجاد می‌نماید. بنابراین حجم و غلظت بهینه برای معرف رنگ‌زای Br-PADAP به ترتیب ۵۰ میکرولیتر و 10^{-4} مولار به دست آمد.

زمان و رنگ تشکیل کمپلکس: تغییر رنگ ناشی از تشکیل کمپلکس Br-PADAP و اورانیوم (VI) در محلول به سرعت اتفاق می‌افتد اما در بستر سیلیکا به دلیل قرار گرفتن یون‌ها در داخل نانوحفره‌ها (شکل ۷) تغییر رنگ بستگی به غلظت اورانیوم (VI) درون نانوحفره‌ها دارد. به بیان دیگر در غلظت‌های بالاتر از ۵ppm، یون‌های بیشتری در معرض معرف قرار می‌گیرند و بنابراین تغییر رنگ سیلیکا به ارغوانی در کمتر از ۳ دقیقه انجام می‌گیرد. افزایش زمان تغییر رنگ با کاهش غلظت اورانیوم (VI) در غلظت‌های کمتر از ۵ ppm می‌تواند به دلایل قرارگیری یون‌ها درون حفره و کند بودن سینتیک آزادسازی باشد، در واقع یون‌های اورانیوم (VI) با سرعت کمتری در معرض معرف قرار گرفته و تغییر رنگ در زمان طولانی‌تری اتفاق می‌افتد.



شکل ۷. قرارگیری یون‌های اورانیوم در داخل حفره‌های عمیق سیلیکا





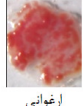

برای کاهش زمان تغییر رنگ می‌توان ابتدا وا جذب یون‌ها از سیلیکای نانو متخلخل را با استفاده از حجم کمی از اسید کلریدریک یک مولار تسریع بخشید. سپس با استفاده از بافر تری اتانول آمین یک مولار، pH محیط واکنش را تنظیم کرد. ادامه بررسی‌ها نشان داد برای غلظت‌های کمتر از ۰/۱ ppm اورانیوم (VI)، وا جذب کامل یون‌های اورانیوم در داخل حفره‌های سیلیکا، تنها با شویش سیلیکا با یک میلی لیتر اسید کلریدریک یک مولار انجام می‌گیرد. جدول‌های (۳) و (۴) نتایج به دست آمده از بررسی‌های فوق را نشان داده است.

استفاده از اسید کلریدریک برای وا جذب یون‌های اورانیوم (VI) علاوه بر بهبود حد تشخیص تا ۰/۱ ppm زمان تغییر رنگ را نیز برای نمونه‌های با غلظت کم به کمتر از ۳ دقیقه کاهش داد (جدول ۴). نتایج به دست آمده از آزمایش‌های حاصل از شویش سیلیکا پس از پیش تغلیظ نمونه‌ها با اسید کلریدریک ۱ مولار از کارتریج تهیه شده (جدول ۴) نیز نشان داد که آشکارسازی اورانیوم (VI) تا غلظت ۰/۰۲ ppm قابل انجام است. با توجه به اینکه تا به حال فقط دو کار پژوهشی مشابه در زمینه رنگ سنجی چشمی اورانیوم انجام شده

رنگ به شدت افزایش می‌یافت. یکی از عوامل احتمالی مؤثر بر کاهش زمان تغییر رنگ می‌تواند pH محیط تشکیل کمپلکس باشد. بر این اساس پس از افزودن Br-PADAP به سیلیکای حاوی اورانیوم (VI) ۱ ppm و سیلیکای شاهد، تغییر رنگ هر دو پودر در pH‌های ۷، ۸، ۹، ۱۱ و ۱۲ مورد بررسی قرار گرفت. در pH=۷ مشاهده شد که زمان تغییر رنگ طولانی بود. در pH‌های ۱۱ و ۱۲، رنگ نمونه شاهد نیز باعث ایجاد تداخل می‌گردد. در pH‌های ۸ و ۹، تغییر رنگ مناسب به دست آمد. بنابراین pH‌های ۸ تا ۹ برای بررسی‌های بعدی مناسب هستند.

جدول ۲. نتایج حاصل از استخراج و آشکارسازی غلظت‌های

مختلف اورانیوم (VI) توسط ۱۰ میلی گرم سیلیکای نانومتخلخل

غلظت اورانیوم (ppm)	۵	۱۰	۱۰۰	
تغییر رنگ سیلیکا				ارغوانی
زمان تغییر رنگ	۲ دقیقه	۱ دقیقه	۵ ثانیه	
غلظت اورانیوم (ppm)	۰ (شاهد)	۰/۵	۱	
تغییر رنگ سیلیکا				زرده
زمان تغییر رنگ	بلافاصله	۹۰ دقیقه	۶۰ دقیقه	

حجم، نوع و غلظت بافر قلیایی: برای فراهم نمودن pH=۸،

محلول‌های مختلف از قبیل سود، بافر فسفات و بافر تری اتانول آمین (TEA) با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۳ و ۱ مولار و با حجم‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۳ و ۱ میلی لیتر مورد آزمایش قرار گرفت. استفاده از محلول‌های سود و بافر فسفات باعث بروز خطای مثبت در تغییر رنگ جاذب شد. اما بافر تری اتانول آمین یک مولار به عنوان بافر بهینه به دست آمد. حجم بهینه برای این بافر نیز برابر با حجم Br-PADAP به دست آمد.

حجم و غلظت معرف رنگ‌زا: دو محلول با غلظت‌های 10^{-3} و

10^{-4} مولار از Br-PADAP تهیه شد و برای کمپلکس با غلظت‌های مختلف اورانیوم (VI) مورد بررسی قرار گرفت. محلول 10^{-3} مولار برای واکنش با اورانیوم (VI) محلول در آب مناسب تشخیص داده شد اما برای کمپلکس با یون‌های اورانیوم (VI) جذب شده در حفره‌های سیلیکا به ویژه در غلظت‌های کم اورانیوم (VI)، به دلیل عدم نفوذ در حفره‌ها و تجمع در سطح سیلیکا ایجاد رنگ قرمز و خطای مثبت می‌نمود. استفاده از Br-PADAP رقیق‌تر (10^{-4} مولار) به دلیل نفوذ بهتر و سریع‌تر در حفره‌های سیلیکا، باعث تسریع در واکنش Br-PADAP شده و زمان تشکیل کمپلکس رنگی با یون‌های اورانیوم (VI) را به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش داد. در مورد حجم محلول معرف مورد استفاده برای آشکارسازی یون اورانیوم (VI)، پس از آزمایش مقادیر ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میکرولیتر مشخص شد حجم

است، (جدول ۵) این مقدار بهترین مقداری است که تاکنون توسط روش‌های آشکارسازی چشمی گزارش شده است.

جدول ۳. کمپلکس رنگی غلظت‌های مختلف اورانیوم (VI) جذب شده توسط سیلیکا پس از واجذب آن توسط اسید کلریدریک، در زمان کمتر از ۳ دقیقه

غلظت اورانیل (ppm)	۰/۲	۰/۳	۰/۴	
تغییر رنگ سیلیکا				ارغوانی
غلظت اورانیل (ppm)	۰ (شاهد)	۰/۰۹	۰/۱	
تغییر رنگ سیلیکا				گلبهی

جدول ۴. کمپلکس رنگی غلظت‌های مختلف اورانیوم (VI) جذب شده توسط سیلیکا پس از شویش آن‌ها به وسیله اسید کلریدریک

غلظت اورانیل (ppm)	۰/۰۸	۰/۱	۰/۵	
تغییر رنگ سیلیکا				بنفش
غلظت اورانیل (ppm)	۰ (شاهد)	۰/۰۲	۰/۰۵	
تغییر رنگ سیلیکا				زرد

جدول ۵. روش‌های اندازه‌گیری چشمی اورانیوم در نمونه‌های آبی به روش رنگ‌سنجی با معرف برم پاداپ

سال	تعداد مراحل کار	حد تشخیص (ppb)	روش پیش‌تغلیظ و گزینش‌پذیری	زمان توسعه رنگ	مرجع
۲۰۰۸	۷	۲۵	استخراج کروماتوگرافی با استفاده از رزین U/TEVA-2	۲ ساعت	۲۳
۲۰۱۳	۷	۳۰	استخراج کروماتوگرافی با استفاده از رزین U/TEVA-2	۲ ساعت	۲۵
۲۰۱۴	۴	۲۰	استخراج فاز جامد با استفاده از سیلیکای NH ₂ -MCM-41	۵ دقیقه	کار حاضر

بررسی یون‌های مزاحم: با توجه به اینکه در pH=۸، یون‌های سدیم، مولیبدن، کلسیم، لیتیم، منیزیم، روبیدیم، تانتالیم، سزیم، پتاسیم، بور، سرب، باریم، آلومینیم، نقره، تنگستن، لانتانیم، گادولینیم و کروم با Br-PADAP تشکیل کمپلکس نمی‌دهند [۱۰]، در شناسایی اورانیوم (VI) تداخل نداشته و ایجاد مزاحمت نمی‌کنند. بنابراین فقط اثر تداخلی یون‌های روی، کادمیم، آهن (II)، نیکل، سرب و مس در آشکارسازی اورانیوم (VI) مورد بررسی قرار گرفت.

برای آزمایش گزینش پذیری سیلیکا در استخراج و پیش تغلیظ اورانیوم (VI)، محلول‌های با غلظت ۵۰ ppm از کاتیون‌های فلزی آهن (II)، روی (II)، نیکل، کبالت، سرب، مس و کادمیم به صورت جداگانه تهیه و در محیط با pH=۴ در تماس با پودر سیلیکا قرار داده شدند. پس از خشک کردن پودرها و افزودن معرف رنگی به هر یک، جذب آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

همان‌طور که در جدول (۶) مشاهده می‌شود به جز یون مس هیچ کدام از یون‌ها سبب تغییر رنگ ارغوانی پودر سیلیکای نانو متخلخل عامل‌دار نشد و این موضوع نشان داد که در pH=۴، یون‌های آهن (II)، روی (II)، سرب (II)، کادمیم (II)، توریم (IV) و نیکل (II) با غلظت ۵۰ ppm جذب سیلیکا نشده و یا بسیار جزئی جذب شده‌اند که در هر دو صورت مزاحمتی برای این روش ندارند و نانوسیلیکا از گزینش پذیری بسیار خوبی برخوردار است.

برای بررسی تأثیر آنیون‌ها، غلظت‌های ۵۰ ppm از یون‌های استات، سولفات، نیترات، فسفات و کلرید هنگام بررسی اثر کاتیون‌ها و pH به عنوان آنیون همراه، هنگام تغییر رنگ مورد آزمایش قرار گرفت که برای آشکارسازی اورانیوم (VI) به روش رنگ‌سنجی مزاحمتی نداشتند.

جدول ۶. اثر کاتیون‌های فلزی مزاحم با غلظت مشخص بر جذب اورانیوم (VI) توسط سیلیکا

یون مزاحم	Pb ²⁺ (۵۰ ppm)	Zn ²⁺ (۵۰ ppm)	Fe ²⁺ (۵۰ ppm)	
تغییر رنگ سیلیکا				زرد
یون مزاحم	Cu ²⁺ (۵۰ ppm)	Th ⁴⁺ (۵۰ ppm)	Cd ²⁺ (۵۰ ppm)	
تغییر رنگ سیلیکا				نارنجی







۳-۵. کاربرد تجزیه‌ای

کاربرد این روش برای پایش و آشکارسازی چشمی اورانیوم در چند نمونه آب مختلف مطابق با روش پیشنهادی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۷) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نمونه‌های مربوط به محلول خالص هریک از آب‌ها (شاهد)، زرد رنگ شده و پودرهای مربوط به نمونه‌های حاوی اورانیوم (VI) بلافاصله به رنگ ارغوانی درآمدند. این نتایج نشان داد که سیلیکای نانومتخلخل با گزینش پذیری بسیار خوب توانایی جداسازی و پیش تغلیظ یون اورانیوم (VI) در نمونه‌های حقیقی مختلف از آب‌های محیطی را دارد.

- [2] Bleise, A.; Danesi, P. R.; Burkart, W. "Properties, Use and Health Effects of Depleted Uranium (DU): A General Overview"; J. Environ. Radioactiv. 2003, 64, 93-112.
- [3] Curkovic, M.; Sipos, L.; Puntaric, D.; Curkovic, K.; Pivac, P.; Kralik, K. "Detection Of Thallium and Uranium in Well Water and Biological Specimens of an Eastern Croatian Population"; Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo Univ. 2013, 64, 385-394.
- [4] Rani, A.; Singh, S.; Duggal, V.; Balaram, V. "Uranium Estimation in Drinking Water Samples from Some Areas of Punjab and Himachal Pradesh, India Using ICP-MS"; Radiat. Prot. Dosimetry 2013, 157, 146-151.
- [5] Ticianelli, B.; Graciano, A. M.; Figueiredo, G. S.; Kinoshita, A.; Baffa, O. "Determination Of Uranium and Thorium by Neutron Activation Analysis Applied to Fossil Samples Dating"; In proc. of Int. Nuclear Atlantic Conf. 2011, 24-28.
- [6] Olise, F. S.; Oladejo, O. F.; Almeida, S. M.; Owoade, O. K.; Olaniyi, H. B.; Freitas, M. C. "Instrumental Neutron Activation Analyses of Uranium and Thorium in Samples from Tin Mining and Processing Sites"; J. Geochem. Explor. (In Press) 2014, 142, 36-42.
- [7] Luna Porres, M.; Manjon Collado, G.; Diaz, I.; Renteria, M.; Montero Cabrera, M. E. "Determination of Uranium and Polonium in Sparusaurata by Alpha Spectrometry"; Revista Mexicana de Fisica 2012, 58, 224-227.
- [8] Saleh Al-Jobouri, A. F. "Determination of Uranium Concentration in Human Urine for Selected Regions in Iraq Using Laser-Induced Kinetic Phosphorimetry and CR-39 Nuclear Track Detector"; Ph.D. Thesis, College of Sci. Al-Nahrain Univ. 2012.
- [9] Miley, S.; Hylden, A.; Friese, J. "Resolution of Uranium Isotopes with Kinetic Phosphorescence Analysis"; J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013, 296, 923-925.
- [10] Kalinich, J. F.; McClain, D. E. "Development of a Colorimetric Test for Uranium"; NATO RTG-099 2005.
- [11] Hixon, E.; DiPrete, D.; DeVol, T. A. "Development of A Colorimetric Test for Quantification of Uranium in Drinking Water"; J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013, 298, 419-427.
- [12] Hill, J.; Robert J. "Colorimetric Detection of Uranium in Water"; US Patent 8,133,740, 2012.
- [13] Ratliff, A. E. "Development of A Colorimetric Test for Quantification of Uranium in Drinking Water"; M.S. Thesis, Clemson Univ. 2008.
- [14] Sadeghi, S.; Doosti, Sh. "Uranyl Ion-Selective Optical Test Strip"; Dyes Pigments, 2009, 80, 125-129.
- [15] Tuzen, M.; Melek, E.; Soy lak, M.; Clay, C. "Sorbent for Separation-Preconcentration of Metal Ions from Environmental Samples"; J. Hazard. Mater. 2006, 136, 597-603
- [16] Hosseini-Bandegharai, A.; Sarwghadi, M.; Heydarbeigi, A.; Hosseini, S. H.; Nedaie, M. "Solid-Phase Extraction of Trace Amounts of Uranium(VI) in Environmental Water Samples Using an Extractant-Impregnated Resin Followed by Detection with UV-Vis Spectrophotometry"; J. Chem., 2013, 2013, 1-10.
- [17] Sadeghi, S.; Sheikh Zadeh E. "Solid Phase Extraction Using Silica Gel Functionalized with Sulfasalazine for Preconcentration of Uranium(VI) Ions from Water Samples"; Microchim. Acta 2008, 163, 313-320.
- [18] ALOthman, A. "A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials"; Materials 2012, 5, 2874-2902.
- [19] Yuan, L.; Liu, Y.; Shi, W.; LiZ, J.; HuiLan, J.; Feng, Y.; Liang Zhao, Y.; Yuan, Y. L.; Chai, Z. F. "A Novel Mesoporous Material for Uranium Extraction, Dihydroimidazole Functionalized SBA-15"; J. Mater. Chem. 2012, 22, 17019-17026.

جدول ۷. تغییر رنگ سیلیکا در حضور و عدم حضور اورانیوم

در نمونه های آب شهر، آب چاه و آب دریا

نمونه آب	مقدار اورانیل اضافه شده	نتیجه
آب شهر	۱۰۰ ppm	
	صفر	
آب چاه	۱۰۰ ppm	
	صفر	
آب دریا	۱۰۰ ppm	
	صفر	

۴. نتیجه گیری

برای پایش و آشکارسازی مقادیر بسیار کم و پراکنده اورانیوم و اورانیوم ضعیف شده، استفاده از روش های دزیمتری پرتوی به دلیل پرتوهای بسیار ضعیف آلفا، امکان پذیر نبوده و نیاز به روش های وقت گیر و پرهزینه آزمایشگاهی می باشد. نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان داد، پیش تغلیظ و جداسازی با استفاده از سیلیکای نانومتخلخل عامل دار شده با آمین و همراه شدن آن با معرف رنگ زای Br-PADAP می تواند به عنوان یک روش مؤثر و کارآمد برای آشکارسازی مقادیر بسیار کم اورانیوم (VI) در محلول های آبی به کار برده شود. انجام آزمایش ها در زمان ها و دفعات متعدد نشان داد روش از تکرارپذیری بسیار خوبی در همه محدوده های غلظتی برخوردار است. حد تشخیص چشمی برای آشکارسازی اورانیوم برای روش های واجذب و شویس به ترتیب ۰/۱ ppm و ۰/۲ ppm به دست آمد. کل آزمایش بسته به روش انجام گرفته بین ۷ تا ۱۲ دقیقه زمان نیاز دارد. یکپارچه نمودن دو بخش استخراج و شناسایی در قالب یک تیوب یا نوار آزمون در داخل یک کیت دستی و بدون نیاز به هیچ دستگاه الکترونیکی و آزمایشگاهی، می تواند به عنوان راهکاری برای توسعه یک آشکارساز ساده و ارزان و در عین حال سریع و دقیق برای کاربردهای میدانی در نظر گرفته شود.

۵. مراجع

- [1] Fairlie, I. "Depleted Uranium: Properties, Military Use and Health Risks"; Medicine, Conflict and Survival 2009, 25, 41-64.

- [23] Ephraim, V.; Naftali, N.; Kalala, J.; Ajay, K.; Reinout, M. "Thermal Stability of Amine-Functionalized MCM-41 in Different Atmospheres"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, 115, 1487-1496
- [24] Luigi, P.; Flaviano, T.; Rosario, A.; Sante, C.; Janos, B. N. "Preparation of Bifunctional Hybrid Mesoporous Silica Potentially Useful for Drug Targeting"; *J. Microporous Mesoporous Mater* 2007, 103, 166-73.
- [25] Parida, K. M.; Dharitri, R. "Amine Functionalized MCM-41: An Active and Reusable Catalyst for Knoevenagel Condensation Reaction"; *J. Mol. Catal. A Chem.* 2009, 310, 93-100.
- [20] Najafi, M.; Hosseini Dehmusa, J. "Design of a Portable System for Spectrophotometric Determination of Uranium in Water"; *J. Passive Defence Sci. and Tech.* 2011, 2, 11-18 (In Persian).
- [21] Kumar, D. K.; Schumacher; H. C.; Grun, M.; Unger, K. K. "MCM-41, MCM-48 and Related Mesoporous Adsorbents: Their Synthesis and Characterisation"; *Colloid Surface* 2001, 109, 187-195.
- [22] Johnson, J. S.; Stein, A. "Surface Modification of Mesoporous, Macroporous, and Amorphous Silica with Catalytically Active Polyoxometalate Clusters"; *Inorg. Chem.* 2001, 40, 801-808.