

# بررسی مکانیسم جذب اورانیم و توریم بر روی یک رزین ماکرومتخلخل بارور شده با کلایتون زرد و تغلیظ و اندازه گیری مقادیر ناچیز آن ها در نمونه های زیست محیطی

سید حسین حسینی<sup>۱</sup>، احمد حسینی<sup>۲\*</sup>، احمد اله آبادی<sup>۳</sup>، ابولفضل رحمانی ثانی<sup>۴</sup>، زکیه مجرد<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup>مربی، بخش آب، گروه مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کاشمر، ایران

<sup>۲</sup>محقق، بخش فاضلاب، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، ایران

<sup>۳</sup>آستادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، ایران

<sup>۴</sup>دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، ایران

<sup>۵</sup>دانشجوی مقطع کارشناسی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، ایران

\*نشانی نویسنده مسؤول: کاشمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کاشمر، احمد حسینی

E-mail: ahoseinib@yahoo.com

وصول: ۹۴/۲/۱۳، اصلاح: ۹۴/۳/۲۵، پذیرش: ۹۴/۵/۴

## چکیده

**زمینه و هدف:** با وجود اهمیت اندازه گیری عناصر رادیو اکتیو در نمونه های زیست محیطی، اغلب روش های دستگاهی، حساسیت کافی برای این اندازه گیری ها را ندارند. پیش تغلیظ و جداسازی عناصر از ماتریکس نمونه ها بهترین و اغلب تنها روش عملی برای حل مشکل فوق بوده و هدف این تحقیق، استخراج فاز جامد اورانیم و توریم با استفاده از یک جاذب مناسب و گزینش پذیر و اندازه گیری غلظت های ناچیز آنها در نمونه های زیست محیطی است.

**مواد و روش ها:** در این پژوهش رزین آمبرلیت XAD-7 بارور شده با کلایتون زرد برای تغلیظ و اندازه گیری اورانیم و توریم در نمونه های زیست محیطی مورد استفاده قرار گرفت و پس از به دست آوردن شرایط بهینه ی متغیرهای pH و قدرت یونی، مطالعه ی جنبه های تعادلی فرایند جذب انجام شده و اندازه گیری اورانیم و توریم پس از تغلیظ به روش ستونی با استفاده از روش آرسنازو III انجام شد. در روش ستونی نیز متغیرهای سرعت جریان نمونه، نوع شوینده و غلظت آن، سرعت شویش، حجم شوینده و غلظت تحمل شده ی یون های مزاحم به دقت بهینه سازی شدند.

**یافته ها:** آزمایش هانشان داد که جذب همزمان توریم و اورانیم در pH=5 قابل انجام است. برازش ایزوترم های جذب تعادلی با مدل لانگمویر (R<sup>2</sup>=۹۹۹۹) از مدل های فریندلیچ (R<sup>2</sup>≤۸۹۷۹) و تمکین (R<sup>2</sup>≤۹۷۰۵) بهتر بود و ظرفیت جذب ماکزیمم رزین بارور شده جدید به ترتیب برای توریم و اورانیم مقدار ۵۷۱ دهم و ۶۰۹ mmol.g<sup>-1</sup> دهم بود. جذب و واجذب جریانی هر دو یون از سرعت مناسبی برخوردار بود. مطالعات شویش نشان داد که با کمک محلول کربنات سدیم و با غلظت ۵(w/v) صدم درصد، می توان اورانیم را شسته و جداسازی نمود و در مرحله ی بعد می توان برای واجذب یون Th(IV) از محلول HCl با غلظتی بالاتر از ۲/۰M استفاده کرد. RSD محاسبه شد و به ترتیب مقادیر ۲/۹ و ۳/۱٪ برای توریم و اورانیم به دست آمدند. نتایج نشان داد که یون های مزاحم در پیش تغلیظ مزاحمت جدی ایجاد نمی کردند. روش پیش تغلیظ و اندازه گیری ارابه شده برای اندازه گیری اورانیم و توریم در چند نمونه ی واقعی زیست محیطی به کار گرفته شد که درستی و دقت به دست آمده از این اندازه گیری ها رضایت بخش بود.

**نتیجه گیری:** رزین XAD-7 بارور شده با کلایتون زرد برای تغلیظ و اندازه گیری اورانیم و توریم مناسب بوده و با استفاده از آن می توان غلظت های ناچیز این دو فلز رادیو اکتیو را در نمونه های آبی زیست محیطی با موفقیت اندازه گیری نمود.

**واژه های کلیدی:** توریم، اورانیم، کلایتون زرد، XAD-7، تعادل، تغلیظ، جداسازی، نمونه های زیست محیطی

**مقدمه**

در آنالیز نمونه های زیست محیطی اغلب روش های دستگاهی معمول همانند اسپکتروفتومتری UV و پلاروگرافی، حساسیت کافی برای اندازه گیری مستقیم عناصر در غلظت های ناچیز را ندارند و حتی در صورتی که یک عنصر از نظر تئوری قابل اندازه گیری باشد، اغلب عناصر زمینه ای تأثیر معکوس بر روی جهت و دقت اندازه گیری دارند (۱-۳). پیش تغلیظ جداسازی عناصر از ماتریکس نمونه ها، بهترین و اغلب تنها روش عملی برای حل مشکل فوق محسوب می گردد و امروزه نیز نیاز به پیش تغلیظ برای شناسایی مقادیر بسیار کم توسط روش های اندازه گیری مختلف، بسیار احساس می شود (۶-۲).

از آنجایی که پیش تغلیظ و اندازه گیری اورانیل و توریم در نمونه های آب طبیعی (آب چشمه، رودخانه، دریا و غیره) و در نمونه های ژئولوژیکی اهمیت خاص دارد، تهیه ی پلیمرهای بارور شده ای که نسبت به جذب اورانیل و توریم تمایل نشان دهند، حایز اهمیت است. با توجه به تجارب گروه کاری ما در گذشته در زمینه ی کاربرد رزین های بارور شده، حذف یون های فلزای سمی از منابع آبی و اندازه گیری مقادیر ناچیز فلزات سنگین و رادیو اکتیو (۱۰-۷)، در این پژوهش سعی شده است با استفاده از اطلاعات قبلی در خصوص تمایل کمپلکس دادن کلایتون زرد به اورانیل و توریم، پلیمر بارور شده ای تهیه گردد که پیش تغلیظ اورانیل و توریم را به نحو احسن انجام دهد.

در این پژوهش از کلایتون زرد برای بارورسازی ذرات رزین XAD-7 استفاده شد. با انجام آزمایش های اولیه که بر روی رزین بارور شده در جهت جذب اورانیل و توریم انجام گردید، مشخص شد که علاوه بر پیش تغلیظ و جذب مناسب این فلزات سیستم جدید می تواند برای جداسازی این دو فلز نیز مناسب باشد که برای این کار باید از شوینده ی مناسب استفاده نمود. در مراحل بعدی، بهینه سازی پارامترهای مؤثر در جذب و تغلیظ اورانیل و

توریم که عبارتند از: انتخاب pH مناسب، وزن مناسب پلیمر، سرعت جریان نمونه در ستون پر شده از رزین، نوع اسید شویش، غلظت شوینده، سرعت شویش، حجم شوینده ی لازم برای شست و شو، غلظت تحمل شده ی یون های مزاحم بر جذب اورانیل و توریم و غیره، انجام شد و سپس ایزوترم های جذبی نیز به طور کامل مورد بررسی قرار گرفتند.

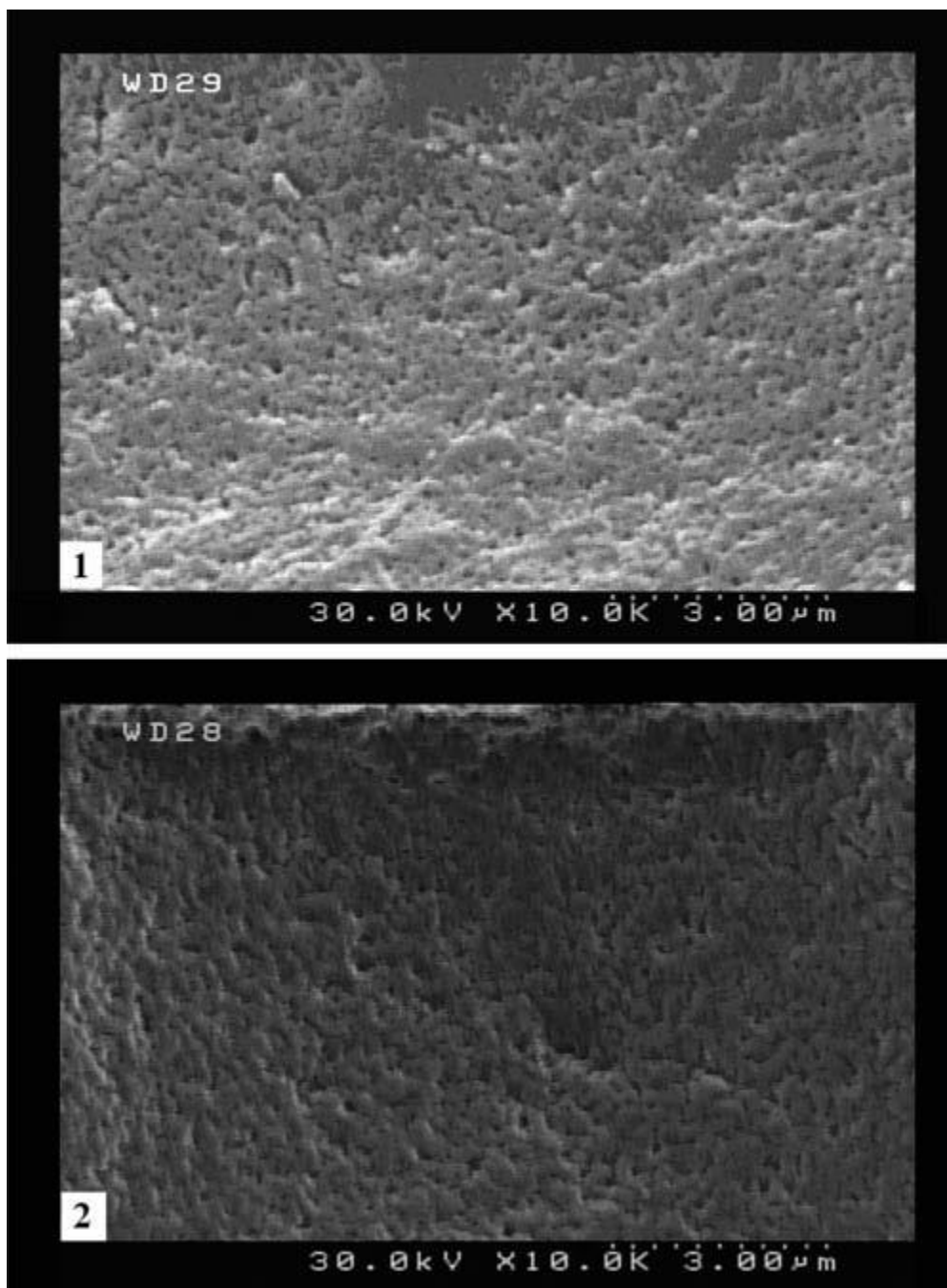
**مواد و روش ها****(۱) کلایتون زرد**

کلایتون زرد یک رنگ (زرد روشن) است که دارای هترواتم ها و گروه های عاملی مختلف بوده و به تiazول زرد یا تیتان زرد نیز مشهور است. این ماده در pH های بالاتر از ۱۲ برای اندازه گیری منیزیم به کار می رود. زیرا می تواند با هیدروکسید منیزیم تشکیل یک کلوئید بدهد (۱۱).

**(۲) آماده سازی EIR ساخته شده از باروری رزین****XAD-7 با کلایتون زرد**

ابتدا ذرات رزین آمبرلیت XAD-7 را به مدت ۱۲ ساعت داخل محلولی با نسبت ۱:۱ اسید کلریدریک ۶ M و متانول قرار داده تا مونومرهای اضافی و ناخالصی های آلی از سطح آنها زدوده شود. سپس با آب مقطر شسته شده و با پمپ خلأ خشکانده می شوند (۱۰). آنگاه ۱ گرم از آن را برداشته و در داخل بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری با ۵۰ mL متانول و ۱/۱ گرم کلایتون زرد مخلوط کرده و با تکانه به مدت ۲۴ ساعت با سرعت هم زده می شود. سپس توسط قیف سینتر گلاس رزین بارور شده، صاف می گردد. ابتدا چند بار با آب مقطر شسته و آنگاه با اسید کلریدریک ۴ M شست و شو تکرار می شود. در انتها، با آب مقطر کافی شسته و پس از شست و شوی کامل در آب مقطر نگهداری می شود.

**(۳) ساخت مینی ستون**



شکل ۱: تصاویرهای FE-SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر از ۱-رزین XAD-7 و ۲-CY/XAD-7

روش اندازه‌گیری اورانیل و توریم بر پایه‌ی تشکیل کمپلکس بنفش رنگ اورانیل با آرسنازو (III) و کمپلکس سبز رنگ توریم با آرسنازو (III) در محیط اسیدی است. آرسنازو (III) با اورانیل و توریم یک کمپلکس بسیار پایدار تشکیل می‌دهد (۱۲).  
برای اندازه‌گیری مقدار اورانیل و توریم در نمونه‌ها محلول حاوی ۰/۱ درصد آرسنازو به‌طور هفتگی، تهیه

برای مطالعه‌ی بیشتر بر روی سیستم مورد نظر و همچنین استفاده تجزیه‌ای از آن، در ادامه ستونی از رزین بارور شده تهیه شد. ستون مزبور پلاستیکی بود (سرنگ انسولین) که قطر آن ۴mm ده‌م بود که تا ارتفاع ۵ cm از آنها با EIR، پرو دو طرف آنها با مقداری پشم شیشه بسته شد تا از خروج رزین جلوگیری شود.  
۳) روش اندازه‌گیری یون‌های اورانیل و توریم

و در داخل فویل آلومینیوم نگهداری شد. برای اندازه گیری توریم ۵ میلی لیتر از محلول نمونه یا استاندارد را به ۱/۰ میلی لیتر محلول آرسنازو، اضافه و با اسید کلریدریک ۱ مولار به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده شد. بعد از گذشت ۲۰ دقیقه محلول در ۶۶۵ nm با دستگاه جذب UV-Visible اندازه گیری گردید.

باعنایت به پاسخ دهی بهتر آرسنازو به اورانیل در محیط اسیدی ضعیف، برای اندازه گیری اورانیل ۱۰۰ ml محلول بافر KCl/HCl با pH=۲ تهیه شد (با اضافه کردن ۱۶/۲ میلی لیتر محلول ۰/۲M اسید کلریدریک به ۸۳/۸ میلی لیتر محلول ۰/۲M کلرید پتاسیم). ۵ میلی لیتر از محلول نمونه یا استاندارد به ۱/۰ میلی لیتر محلول آرسنازو، اضافه و با بافر به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده شد. بعد از گذشت ۲۰ دقیقه محلول در ۶۵۲ nm با دستگاه جذب UV-Visible اندازه گیری گردید.

## یافته ها

### ۱) تعیین نسبت استخراجگر به رزین در طی عمل بارورسازی

برای به دست آوردن بیشترین مقدار باروری آمبرلیت XAD-7 توسط کلایتون زرد با استفاده از حلال بارورکننده متانول (که برتری آن نسبت به حلال های دیگر به وسیله آزمایش روشن شد)، مخلوط هایی با ۲۰۰ میلی لیتر حلال و نسبت های مختلف از کلایتون زرد و رزین تهیه شد. مخلوط های مزبور توسط تکان دهنده مکانیکی تا تعادل کامل (۲۴ ساعت) تکان داده شد. سپس بالن ها در زیر هود گذاشته تا حلال اضافی موجود در آنها از آن خارج شود. سپس به وسیله شست و شو با آب رزین بارور شده از کلایتون زرد اضافی جدا گردید. رزین بارور شده با اسید، شست و شو و بعد از آن با آب مقطر شسته شد تا اسید از آن خارج گردد. رزین مرطوب در اوون در دمای ۶۰-۵۰ درجه سانتی گراد خشک گردیده، توزین و سپس افزایش وزن رزین محاسبه شد. بهترین

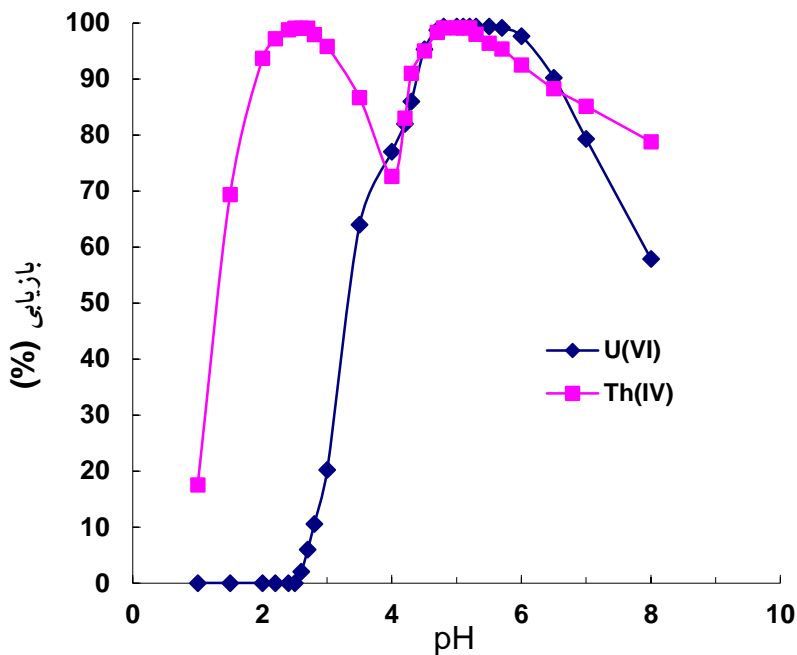
مقدار باروری در نسبت ۱/۱ گرم کلایتون زرد (w/v ۰/۰۵۵٪) به ۱ گرم رزین به دست آمد که این مقدار باروری برای رزین XAD-7 در نسبت مذکور ۶۹ دهم گرم کلایتون زرد به یک گرم رزین می باشد. شکل ۱ تصویر FE-SEM رزین اولیه XAD-7 و رزین بارور شده CY/XAD-7 را نشان می دهند.

### ۲) شرایط بهینه pH و قدرت یونی

با توجه به راحت تر بودن انجام آزمایش های ستونی، بهینه سازی شرایط مربوط به pH و قدرت یونی با آزمایش های جریان به دست آمد. در این آزمایش ها pH قسمت های ۱۰۰ میلی لیتری از محلول حاوی اورانیم یا توریم با غلظت  $(4.5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1})$  با استفاده از بافرهای مختلف در مقادیر متفاوت بین ۱ تا ۸، تنظیم و این محلول ها با سرعت بهینه (۱۰ میلی لیتر بر دقیقه) از ستون گذرانده شدند. سپس با استفاده از محلول های شویش واجذب اورانیم و توریم انجام شده و مقدار این فلزات به روش اسپکتروفتومتری ذکر شده مورد اندازه گیری قرار گرفتند و مقدار جذب یا بازیابی هر یک از آنالیت ها در pH های مختلف محاسبه شد که نمودار ذیل خلاصه نتایج را نشان می دهد.

چنانکه مشاهده می شود بازیابی توریم در گستره های ۲/۷-۲/۵ و ۴/۷-۵/۲ نزدیک ۱۰۰ درصد می باشد. همچنین بهترین گستره pH در جذب اورانیل ۴/۸-۵/۵ است که در آن بیشترین بازیابی حاصل می شود.

برای سنجش تاثیر قدرت یونی نیز از محلول های مشابه فوق استفاده شد. با این تفاوت که در آن ها قدرت یونی با افزایش میزان نیترات سدیم در مقادیر مختلف و pH تمامی محلول ها با استفاده از بافر استات سدیم و اسید استیک در مقدار ۵ تنظیم گردید. نتایج نشان داد که تا قدرت یونی ۰/۳ کاهش چشمگیری در جذب آنالیت ها مشاهده نشد. با توجه به نتایج به دست آمده در فوق، در آزمایش های بعدی مقدار pH و قدرت یونی به ترتیب در ۵/۰ و ۰/۳ M تنظیم می شدند.



شکل ۲: مقدار بازیابی توریم و اورانیل در pH های متفاوت

جدول ۱: پارامترهای تعادلی برای سه مدل لانگمویر، تمکین و فریندلیچ

مقدار پارامترها برای یون Th(IV)	مقدار پارامترها برای یون U(VI)	مدل ایزوترمی لانگمویر
۱۴۱/۴۴	۱۴۵/۱۴	$q_{max} (mg.g^{-1})$
$۱/۵۲ \times 10^{-5}$	$۱/۳۶ \times 10^{-5}$	$b (L.mg^{-1})$
-۰/۹۹۹۹	-۰/۹۹۹۹	$R^2$
فریندلیچ		
۱۳۹/۴۰	۹۹/۳۱	$K_F (mg^{1-(1/n)}.L^{1/n}.g^{-1})$
۳/۶۰	۳/۴۴	$n$
-۰/۸۸۱۶	-۰/۸۹۷۹	$R^2$
تمکین		
۲۳/۹۳	۲۵/۱۷	$B$
۶۴/۸۷	۶۳/۷۵	$K_T (L.g^{-1})$
-۰/۹۵۹۲	-۰/۹۷۰۵	$R^2$

می‌باشند (۱۵-۱۳). در مطالعه‌ی حاضر، از آن جهت مطالعات تعادلی انجام شد تا مناسبترین مدل ایزوترمی جهت توضیح جذب اورانیل و توریم بر روی رزین بارورشده‌ی جدید مشخص شود. برای این منظور داده‌های تعادلی جذب با معادلات خطی مدل‌های فوق برآزش شدند که معادلات آن‌ها به صورت ذیل است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}} \quad (1)$$

### ۳) بررسی مکانیسم جذب اورانیم (مدل‌سازی تعادل)

مدل ایزوترم جذبی یک خاصیت فیزیکوشیمیایی مهم جهت ارزیابی خواص اساسی یک جاذب مناسب می‌باشد. ایزوترم جذب معمولاً یک تابع است که در یک دمای مشخص و ثابت و تحت شرایط تعادل میزان جذب یک ماده‌ی حل‌شونده را با غلظت آن در محلول مرتبط می‌سازد. ایزوترم‌های زیادی تا به حال جهت مدل‌سازی جذب مواد حل‌شده بر روی یک جاذب، استفاده شده‌اند که مهمترین آنها مدل‌های لانگمویر، فریندلیچ و تمکین

جدول ۲: پارامترهای تجزیه ای روش ارائه شده

Th(IV)	U(VI)	پارامتر تجزیه ای
$A = 2/9963 \times 10^{-4}C + 0.015$	$A = 1/7581 \times 10^{-4}C + 0.019$	معادله رگرسیون
۰/۹۹۹۳	۰/۹۹۹۱	ضریب همبستگی ( $R^2$ )
۰/۹۱-۲۶	۱/۵۲-۴۴	محدوده خطی ( $\text{nmol L}^{-1}$ )
۰/۱۱	۰/۲۱	حد تشخیص ( $\text{nmol L}^{-1}$ )
۲/۹	۳/۱	انحراف استاندارد نسبی (RSD%)

جدول ۳: نسبت یونهای مزاحم به آنالیت که بر روی اندازه گیری مزاحمت جدی ایجاد نمی کنند. نسبت مذکور انحرافی کمتر از  $[\pm 5]$  درصد در بازیابی آنالیت ها ایجاد می نماید.

Th(IV)	U(VI)	نسبت تحمل شده (یون مزاحم/آنالیت)
$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{I}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	۱۰۰۰۰ >
$\text{Ag}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{Ag}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$	۶۰۰۰
$\text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{Citrate}$	$\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{F}^-$	۴۰۰۰
$\text{Zr}^{4+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Citrate}$	۲۰۰۰
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{La}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}$	۱۰۰۰
-	$\text{Hg}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$	۵۰۰

ایزوترمی برای دمای محیط (۲۵ درجه سانتی گراد) رسم شدند.

براساس نمودارهای بدست آمده جذب یون اورانیل و توریم بر روی رزین بارور شده با کلایتون زرد، از مکانیسم جذب لانگمیویر پیروی می کند که خود نشان دهنده طبیعت تک لایه بودن جذب بر روی رزین است. پارامترهای لانگمیویر و دو مدل دیگر برای این یون ها، محاسبه و در جدول ۱ گزارش شده اند.

#### ۴) اثر سرعت جریان نمونه بر روی بازیابی یون های آنالیت

برای به دست آوردن سرعت بهینه برای جریان نمونه در داخل ستون، محلول های مجزایی از دو آنالیت تهیه شد که غلظت توریم یا غلظت اورانیل در آن ها  $7 \text{ M}$  -  $10 \times 5/4$  بود. سپس مقدار  $100 \text{ mL}$  از هر کدام از محلول های تهیه شده با غلظت های فوق با سرعت های متفاوت از داخل دو ستون گذرانده شد. پس از آن شست و شوی ستون با مقدار  $10 \text{ mL}$  آب مقطر، با مقدار  $5 \text{ mL}$  شوینده آنالیت جذب شده توسط ستون، واجذب شده و نمونه ها

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (3)$$

که در تمامی معادلات فوق  $C_e$  غلظت تعادلی،  $q_e$  ظرفیت جذب در تعادل ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )،  $q_{\max}$  بیان کننده ی ظرفیت جذب ماکزیمم،  $b$  ( $\text{L.mmol}^{-1}$ ) پارامتر مرتبط با انرژی جذب،  $K_f$  معرف ظرفیت جذب نسبی ( $\text{mmol}^{1-(1/n)}. \text{L}^{1/n}. \text{g}^{-1}$ )،  $n$  پارامتر تجربی متناسب با شدت جذب،  $B$  ثابت تمکین مرتبط با گرمای جذب ( $B = RT/b$ ) و  $K_T$  ثابت پیوند تعادلی ( $\text{L.g}^{-1}$ ) است که متناظر با انرژی پیوند ماکزیمم می باشد.

منحنی های ایزوترمی براساس معادلات خطی سه ایزوترم فوق رسم شد. برای این منظور  $100$  میلی لیتر محلول با غلظت های متفاوت، تهیه و به آنها  $5$  صدم گرم رزین بارور شده اضافه شد. بعد از تعادل کامل (۲ ساعت به هم خوردن)، واجذب یون فلزی توسط محلول شوینده ی اختصاصی انجام شد و سپس با استفاده از تفاوت بین  $C_0$  (غلظت اولیه) و غلظت نهایی ( $C_e$ ) مقدار کاتیون جذب شده بر روی رزین، محاسبه و نمودارهای

سولفوریک، اسید نیتریک، اگزالیک اسید، اسید کلریدریک و کربنات سدیم اشاره نمود.

چنانکه از برآمد، در بین محلول‌های شست‌وشویی که در این آزمایش بررسی شدند می‌توان کربنات سدیم و اسید کلریدریک را برگزید. باتوجه به نتایج بدست آمده می‌توان یک سیستم تغلیظ همزمان را برای اورانیم و توریم در  $\text{pH}=5$  طراحی کرد و شویش را به صورت دو مرحله‌ای (متوالی) با  $5$  میلی‌لیتر محلول کربنات  $5$  صدم مولار و  $5$  میلی‌لیتر محلول  $2$  مولار اسید کلریدریک انجام داد تا از تداخل یک آنالیت در اندازه‌گیری دیگری اجتناب شود. در واقع پس از مرحله‌ی جذب همزمان دو آنالیت به راحتی می‌توان ابتدا با  $5$  mL محلول  $M$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0.05$  فقط اورانیم جذب شده را واجذب کرد و بدون تداخل توریم اندازه‌گیری نمود. سپس با کاربرد  $5$  mL محلول  $2/0$  M HCl توریم جذب شده نیز قابل واجذب و اندازه‌گیری است. بنابراین در آزمایش‌های بعدی محلول‌های مذکور برای شویش مرحله‌ای (متوالی) اورانیم و توریم به‌کار برده خواهند شد.

#### ۶) اثر سرعت شوینده بر روی درصد واجذب آنالیت‌ها

برای بهینه کردن سرعت شوینده به دفعات عمل جذب و واجذب تکرار شد. در هر مرتبه مقدار  $100$  mL از محلول دو آنالیت که با  $\text{pH}$  و قدرت یونی بهینه تهیه شده بود، به‌کار رفت. در این محلول‌ها، غلظت توریم و اورانیل  $4/0 \times 10^{-7}$  M بود و با سرعت بهینه از ستون گذرانده شد. سپس واجذب اورانیل و توریم از ستون به‌صورت مرحله-ای با محلول‌های شوینده‌ی اختصاصی در سرعت‌های مختلف انجام گردید. برای به‌دست آوردن درصد بازیابی در هر سرعت، هر آزمایش سه مرتبه تکرار شده و از مقادیر بازیابی به‌دست آمده میانگین گرفته شد.

با عنایت به نتایج حاصله بهترین سرعت جهت واجذب سریع و کمی اورانیل از ستون حاوی EIR حدود  $2/0 \text{ min}^{-1}$  mL بوده که با  $5$  میلی‌لیتر محلول کربنات انجام می‌شود. همچنین سرعت بهینه برای واجذب توریم حدود

توسط روش پیشنهادی مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند و مقدار بازیابی یون‌ها در سرعت‌های مختلف ( $\text{mL min}^{-1}$ )  $1-18$  به‌دست آمدند. برای به‌دست آوردن مقدار بازیابی در هر سرعت، سه نمونه از ستون، گذرانده و از بازیابی نتیجه شده از آن‌ها میانگین گرفته شد. نتایج نشان داد که سرعت بهینه برای توریم بر روی EIR حدود  $\text{mL min}^{-1}$   $12$  می‌باشد. همچنین سرعت بهینه برای محلول حاوی اورانیل بر روی EIR حدود  $\text{mL min}^{-1}$   $10$  می‌باشد. بنا براین می‌توان سرعت بهینه برای جذب همزمان را  $\text{mL min}^{-1}$   $10$  در نظر گرفت.

#### ۵) اثر نوع، غلظت و حجم شوینده بر روی واجذب آنالیت‌ها

برای به‌دست آوردن بهترین نوع، حجم و غلظت شوینده جهت جذب کمی آنالیت‌ها به‌ترتیب ذیل عمل شد: ابتدا محلول‌های مجزایی از دو آنالیت با  $\text{pH}$  و قدرت یونی بهینه تهیه شد که غلظت محلول‌های توریم یا اورانیل در آن‌ها  $4/0 \times 10^{-7}$  M بود. سپس به دفعات  $100$  mL از هر کدام از این محلول‌ها با سرعت بهینه‌ی  $\text{mL min}^{-1}$   $10$  از داخل ستون EIR گذرانده شد. بعد از شست و شوی ستون‌ها توسط  $10$  mL آب مقطر یون‌های مورد نظر توسط  $5$  mL محلول شوینده‌های مختلف با غلظت‌های متفاوت واجذب شدند. نتایج نشان داد بهترین محلول شوینده برای توریم محلول  $2/2$  M HCl است ولی واجذب اورانیل را نمی‌توان با محلول اسید کلریدریک انجام داد. زیرا حتی در غلظت‌های کم مقدار توریم واجذب شده قابل اغماض و چشم پوشی نیست و در اندازه‌گیری اورانیل خطا ایجاد خواهد کرد. باوجود این، کوشش شد که شوینده‌های مختلف دیگری بررسی شده و امکان جداسازی این دو یون از یکدیگر مورد آزمایش قرار گیرد. به‌رحال برای یافتن بهترین محلول‌های شویش و نیز امکان سنجی جداسازی دو آنالیت از یکدیگر واکنشگرهای مختلف در حجم و غلظت‌های متفاوت برای واجذب بررسی شدند که از آن جمله می‌توان به اسید

$2/0 \text{ min}^{-1}\text{mL}$  می باشد که با ۵ میلی لیتر محلول  $2/0$  مولار اسید کلریدریک و پس از واجذب اورانیل انجام می گیرد.

#### ۷) اثر حجم محلول بر روی بازیابی آنالیت ها

به منظور تعیین اثر حجم محلول بر روی بازیابی آنالیت ها محلول های مجزایی از دو آنالیت تهیه شده که مقدار ثابت آنالیت در آن ها ۴۵ نانومول بوده و حجم آنها از ۱۰۰ تا ۵۰۰۰ mL متفاوت بود. محلول های نمونه ی تهیه شده با سرعت های بهینه ی مربوط از هر کدام از ستون ها عبور داده شد و پس از شست و شوی ستون با آب مقطر (۱۰ mL)، واجذب یون ها توسط ۵ mL محلول شوینده ی اختصاصی انجام گرفت. پس از اندازه گیری آنالیت ها، درصد بازیابی آن ها محاسبه گردید. هر آزمایش، سه مرتبه، تکرار و از نتایج به دست آمده میانگین گرفته شد. مشاهده گردید که با افزایش حجم محلول هر کدام از آنالیت ها تا ۳۰۰۰ mL درصد جذب تغییر محسوسی ندارد. با توجه به این که اندازه گیری نهایی با ۱۰ mL محلول آرسنازو انجام می گیرد، فاکتور تغلیظ برای هر کدام از آنالیت ها حدود ۳۰۰ به دست می آید.

#### ۸) رسم نمودار کالیبراسیون و تعیین محدوده ی خطی

فاکتورهای بررسی شده تا اینجا نشان داد که EIR مورد بحث (XAD-7 بارور شده با کلایتون زرد) از هر جهت برای جداسازی و تغلیظ دو یون  $\text{Th(IV)}$  و  $\text{U(VI)}$  مناسب است. برای بررسی محدوده ی خطی هر کدام از یون های  $\text{Th(IV)}$  و  $\text{U(VI)}$  محلول های مجزایی با غلظت های مختلف از هر کدام، تهیه و  $3000$  میلی لیتر از این محلول ها به داخل ستون رانده شد. پس از شست و شوی ستون با آب مقطر، واجذب انجام و اندازه گیری ها توسط روش ارایه شده انجام گرفت. محدوده های خطی مربوط به یون های توریم و اورانیل در جدول ۲ گزارش شده است.

#### ۹) تعیین تکرارپذیری

برای تعیین تکرارپذیری هفت محلول که در آن ها غلظت توریم (IV) مقدار  $2 \times 10^{-8} \text{M}$  و غلظت اورانیم (VI) مساوی با  $1/5 \times 10^{-8} \text{M}$  بود، با شرایط بهینه آزمایش تهیه شدند.  $3000 \text{ mL}$  از این محلول ها از ستون عبور داده و پس از واجذب متوالی آنالیت ها توسط محلول های شوینده ی اختصاصی هر کدام از آنالیت ها اندازه گیری شدند. مقدار درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD) محاسبه شده از نمونه های فوق برای توریم (IV) و اورانیم (VI) در جدول ۲ گزارش شده است.

#### ۱۰) تعیین حد تشخیص روش

برای تعیین حد تشخیص روش هفت محلول شاهد با شرایط بهینه تهیه شد.  $3000 \text{ ml}$  میلی لیتر از این محلول ها از ستون عبور داده و پس از واجذب آنالیت ها توسط محلول های شوینده ی اختصاصی یون ها اندازه گیری شدند. با استفاده از رابطه ی  $A_{\text{lim}} = A_b + 3S_b$  حد تشخیص برای هر یک از یون ها تعیین گردید.

در رابطه ی بالا  $S_b$  انحراف استاندارد داده هاست و  $A_b$  نشان دهنده ی میانگین جذب های اندازه گیری شده ی محلول های شاهد است. با به دست آمدن  $A_{\text{lim}}$  غلظت متناظر با آن به عنوان حد تشخیص به دست آمد که در جدول ۲ گزارش شده اند.

#### ۱۱) بررسی یون های مزاحم

از آنجایی که ارزش هر روش تغلیظ و اندازه گیری یون های فلزی به قدرت گزینش پذیری آن نسبت به آنالیت های مورد نظر وابسته است، برای بررسی قدرت گزینش پذیری بستر پلیمری EIR (XAD-7 بارور شده با کلایتون زرد) نسبت به یون های آنالیت، تغلیظ آنها در حضور محلول های غلیظی از یون های مزاحم انجام گرفت که نتایج آن در جدول زیر آمده است. حجم محلول های مورد آزمایش سه لیتر، غلظت محلول های توریم  $2 \times 10^{-8}$  نسبت  $1/5 \times 10^{-8}$  و غلظت محلول های توریم  $2 \times 10^{-8}$  بود. نسبت تحمل هر یک از یون های مزاحم نسبت به آنالیت ها هنگامی مورد پذیرش قرار می گرفت که میزان انحراف در



جدول ۴: اندازه گیری اورانیم و توریم در نمونه های آبی حقیقی

اورانیم			
نمونه	مقدار اضافه شده (nmol L <sup>-1</sup> )	مقدار پیداشده (nmol L <sup>-1</sup> )	بازیابی (%)
	۰/۰۰	۳/۹۴±۰/۴۳	-
آب چشمه	۱۵/۰۰	۱۸/۶۳±۰/۴۲	۹۸/۴
	۲۵/۰۰	۲۸/۵۵±۰/۳۸	۹۸/۷
	۰/۰۰	۴/۴۸±۰/۴۶	-
آب چاه	۱۵/۰۰	۱۹/۴۶±۰/۴۴	۹۹/۹
	۲۵/۰۰	۲۹/۳۳±۰/۴۱	۹۹/۵
	۰/۰۰	-	-
آب رودخانه	۱۵/۰۰	۱۴/۸۳±۰/۳۷	۹۸/۹
	۲۵/۰۰	۲۴/۷۷±۰/۳۵	۹۹/۱
	۰/۰۰	-	-
فاضلاب صنعتی مصنوعی	۱۵/۰۰	۱۴/۸۰±۰/۴۹	۹۸/۷
	۲۵/۰۰	۲۴/۷۰±۰/۴۵	۹۸/۸
	۰/۰۰	-	-
آب دریای سنتزی	۱۵/۰۰	۱۴/۶۲±۰/۴۱	۹۷/۵
	۲۵/۰۰	۲۴/۴۸±۰/۳۶	۹۷/۹
توریم			
نمونه	مقدار اضافه شده (nmol L <sup>-1</sup> )	مقدار پیداشده (nmol L <sup>-1</sup> )	بازیابی (%)
	۰/۰۰	-	-
آب چشمه	۱۰/۰۰	۹/۸۸±۰/۲۷	۹۸/۸
	۱۵/۰۰	۱۴/۸۳±۰/۲۴	۹۸/۹
	۰/۰۰	۲/۰۴±۰/۳۳	-
آب چاه	۱۰/۰۰	۱۱/۹۳±۰/۲۸	۹۹/۱
	۱۵/۰۰	۱۶/۹۳±۰/۲۶	۹۹/۴
	۰/۰۰	-	-
آب رودخانه	۱۰/۰۰	۹/۹۸±۰/۲۵	۹۹/۸
	۱۵/۰۰	۱۵/۰۰±۰/۲۱	۱۰۰/۰
	۰/۰۰	-	-
فاضلاب صنعتی مصنوعی	۱۰/۰۰	۹/۷۷±۰/۲۴	۹۷/۷
	۱۵/۰۰	۱۴/۶۴±۰/۱۹	۹۹/۱
	۰/۰۰	-	-
آب دریای سنتزی	۱۰/۰۰	۹/۷۰±۰/۲۵	۹۷/۰
	۱۵/۰۰	۱۴/۵۹±۰/۲۴	۹۷/۳

سديم آنها استفاده شد. همانطور که در جدول مشاهده می شود در حضور هیچ کدام از یون های فوق هیچ گونه مزاحمت جدی مشاهده نمی شود.  
 (۱۲) اندازه گیری یون های مورد نظر در نمونه های زیست محیطی مایه

جذب یون های مورد اندازه گیری در گستره ی  $\pm 5$  درصد باشد.

برای تهیه ی محلول های کاتیون های مزاحم  $Mg^{+2}$ ،  $Ca^{+2}$ ،  $Al^{3+}$ ،  $Co^{+2}$ ،  $Mn^{+2}$  و  $K^{+2}$  و  $Na^{+2}$  از نمک نیترات آنها و برای تهیه ی محلول های آنیون های مزاحم نمک

برای اندازه گیری آنالیت های مورد نظر در نمونه های آبی مختلف سه نمونه ی آب شرب طبیعی و دو نمونه ی آب سنتزی در شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج اندازه گیری عناصر مورد نظر در نمونه های بالا در جدول ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، قابلیت روش مورد مطالعه در اندازه گیری یون های آنالیت مورد نظر در نمونه های آبی حقیقی نیز بسیار خوب است. نمونه های درج شده در جدول یذیل همگی در ۳۰۰۰ میلی لیتر اندازه گیری شده اند.

## بحث

هدف این پژوهش بررسی امکان تهیه یک بستر فاز جامد بر پایه ی رزین های بارور شده با استخراج جگر برای استخراج یون های اورانیل و توریم از محلول های آبی می باشد. اورانیوم، توریم و ترکیبات آن هاسمی بوده و لزوم اندازه گیری آنها در نمونه های زیست محیطی احساس می گردد. پلیمر های بارور شده با استخراج جگر های گزینش پذیر به دلیل گزینش پذیری زیاد و ظرفیت بالای که برای گونه ی هدف دارند، برای استخراج و پیش تغلیظ مناسب می باشند (۷، ۸، ۱۹-۱۶). آمبرلیت XAD-7 یک پلیمر ماکرومتخلخل است که سطح فوق العاده زیادی دارد. این رزین دارای سطح  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  و قطر منفذ متوسط  $45 \text{ nm}$  می باشد و مش ذرات آن  $20-60$  است. برای تهیه ی پلیمر بارور شده که به یون هدف بسیار گزینش پذیر باشد، نیاز به یک لیگاند کمپلکس دهنده با ثابت تشکیل بالا برای گونه ی هدف می باشد. از آنجاکه کلایتون زرد با یون اورانیل و توریم کمپلکس هایی با ثابت تشکیل بالا ایجاد می کند، لذا از کلایتون زرد به عنوان لیگاند برای تهیه ی پلیمر بارور شده استفاده گردید. از طرفی، ساختار آروماتیکی و به هم پیوسته ی کلایتون زرد نیز آن را مستعداً بارور سازی پلیمر ماکرو متخلخلی مانند XAD-7 می نماید و مقدار باروری  $0/69$  گرم کلایتون زرد به یک گرم رزین می باشد که مشابه این مقدار توسط محققان دیگر نیز در تهیه-

ی رزین های بارور شده گزارش شده اند (۲۴-۲۰). گروه های عاملی موجود در ساختار کلایتون زرد باعث می شود که رزین XAD-7 بارور شده با چنین لیگاندی بتواند برخی از یون های فلزی خاص مانند  $\text{Th(IV)}$  و  $\text{U(VI)}$  را جذب نماید.

مراحل بهینه سازی بر روی پلیمر بارور شده که شامل بررسی pH مناسب، انتخاب شوینده ی مناسب برای شست و شو، سرعت جریان نمونه، بررسی سرعت جریان مناسب برای شست و شو، تأثیر غلظت و تأثیر حجم بارگیری نمونه بودند، انجام گرفت.

قدرت اسیدیته یا قلیابیت محیط می تواند اثر مهمی بر بازیابی یون های فلزی از محلول داشته باشد. زیرا فاکتور pH بر میزان تفکیک گروه های عاملی موجود در سطح جاذب اثر مستقیم دارد. همچنین این فاکتور بر میزان یونیزاسیون و حلالیت یون های فلزی و نیز تبدیل آنها به گونه های متفاوت اثر چشمگیری دارد. به همین خاطر، تعیین مقدار بهینه ی آن در سیستم های جذبی اهمیت فوق العاده ای دارد (۱۰). با توجه به ترسیب اورانیم و توریم در محیط های قلیابی که به صورت هیدروکسید انجام می شود، گستره ی pH بین ۱ تا ۸ برای مشخص شدن مقدار بهینه مورد بررسی قرار گرفت که مشخص شد برای اورانیم گستره ای از مقادیر بالاتر از  $4/8$  و کمتر از  $5/5$  و برای توریم گستره ی  $4/7-5/2$  مناسب بوده و  $\text{pH}=5/0$  برای پیش تغلیظ همزمان اورانیل و توریم بهترین مقدار است که مشابه با نتایج قبلی که توسط گروه تحقیقاتی ما یا گروه های دیگر به دست آمده است (۷، ۱۰)، می باشد. علت این امر این می تواند نا-پایداری یون های  $\text{UO}_2^{+2}$  و  $\text{Th}^{+4}$  در pH های پایین و تبدیل آنها به گونه های دیگر باشد. همچنین در pH های بالاتر از  $5/5$ ، علت کاهش پیش تغلیظ یون های اورانیل و توریم می تواند رسوب کردن این یون ها در این pH ها و تبدیل شدن به  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  و  $\text{Th}(\text{OH})_4$  باشد (۲۵، ۲۶).

اورانیل را در اندازه‌گیری به روش اسپکتروفوتومتری کاهش می‌دهند. همچنین نتایج اولیه حاکی از آن است که به جز اسید کلریدریک هیچ‌کدام از اسیدها برای شست-وشوی پلیمر مناسب نمی‌باشند و مشخص شد که هیچ-کدام از شوینده‌ها توانایی جداسازی اورانیل و توریم از یکدیگر را ندارند. با انجام مطالعات بیشتر مشخص گردید که با استفاده از محلول کربنات سدیم می‌توان اورانیم را به صورت کامل شست‌وشو داده و آنرا از توریم جداسازی کرد. به‌طور کلی در این سیستم می‌توان اورانیم و توریم را با کاربرد محلول کربنات و اسید کلریدریک به صورت مرحله‌ای شست‌وشو و جداسازی نموده و آنها را بدون تداخل در یکدیگر مورد اندازه‌گیری قرارداد.

در بخش بررسی مزاحمت، نسبت قابل تحمل برای یون‌های مزاحمبررسی شدند و مشخص شد که تقریباً هیچ‌کدام در پیش تغلیظ مزاحمتی ایجاد نمی‌کردند. درستی و دقت نتایج به دست آمده از نمونه‌های واقعی نیز قدرت فوق‌العاده روش را نشان داد.

### نتیجه‌گیری

به‌طور کلی رزین XAD-7 بارور شده با کلایتون زرد برای تغلیظ و اندازه‌گیری اورانیم و توریم مناسب بوده و با استفاده از آن می‌توان غلظت‌های ناچیز این دو فلز رادیو اکتیو را در نمونه‌های پیچیده‌ی زیست محیطی با موفقیت اندازه‌گیری کرد.

نتایج نشان داد که تا قدرت یونی ۰/۴ کاهش چشمگیری در جذب آنالیت‌ها مشاهده نشد. این نتایج مشخص می‌سازد که با سیستم حاضر می‌توان اغلب نمونه‌های زیست محیطی و نمونه‌های آب مختلف را مورد تجزیه قرارداد. زیرا قدرت یونی آنها پایینتر از ۴ دهم می‌باشد. همچنین باید توجه داشت که در تجزیه‌ی برخی از نمونه‌ها مانند آب دریا ابتدا باید رقیق سازی انجام شود تا قدرت یونی بالاتر از ۴ M دهم نباشد (۲۷). پس از مطالعه‌ی دقیق و بهینه‌سازی پارامترها مطالعات تعادلی به‌طور کامل انجام شد. برآزش ایزوترم-های جذب تعادلی با مدل لانگمویر از مدل‌های فریندلیچ و تمکین بهتر بود و ظرفیت جذب ماکزیمم رزین بارور شده‌ی جدید به ترتیب برای توریم و اورانیل مقدار ۰/۵۷۱ و  $0.609 \text{ mmol.g}^{-1}$  بود که در مقایسه با جاذب-های دیگر ظرفیت جذب EIR جدید مناسب است. به‌طور کلی نتایج ایزوترمی به دست آمده در این پژوهش (جدول ۱) مشابه نتایج گزارش شده در سیستم‌های جذبی کیلیت ساز دیگر است (۷، ۱۰، ۳۰-۲۸).

چنانکه می‌دانیم در اندازه‌گیری به روش آرسنازو، اورانیم و توریم در اندازه‌گیری یکدیگر تداخل می‌کنند. بنابراین جداسازی این دو یون از یکدیگر مزیت مهمی برای سیستم حاضر خواهد بود. زیرا با جداسازی این دو یون از یکدیگر می‌توان اندازه‌گیری هر کدام از یون‌ها را بدون تداخل دیگری انجام داد (۳۱). شایان ذکر است که اگرچه سدیم فلوراید و سوکسینیک اسید قابلیت و جذب اورانیل را دارند، اما این دو شوینده جذب استانداردهای

### References

1. Moore JW, Sutherland DJ. Distribution of heavy metals and radionuclides in sediments, water, and fish in an area of Great Bear Lake contaminated with mine wastes. Arch Environ Contam Toxicol. 1981; 10(3): 329-38.
2. Tolmarchyov SY, Kuwabara J, Noguchi H. Flow injection extraction chromatography with ICP-MS for thorium and uranium determination in human body fluids. J Radioanal Nucl Chem. 2004; 261(1): 125-31.
3. Unsworth ER, Cook JM, Hill SJ. Determination of uranium and thorium in natural waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal Chim Acta. 2001; 442(1): 141-6.
4. Hosseini MS, Yavari HR. Mutual separation and determination of Th(IV) and U(VI) using arsenazo III as a dye collector reagent by flotation-spectrophotometric method. J Chin Chem Soc 2007; 54(3): 731-6.

5. Truscott JB, Jones P, Fairman BE, Evans EH. Determination of actinide elements at femtogram per gram levels in environmental samples by on-line solid phase extraction and sector-field-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal Chim Acta*. 2001; 433(2): 245–53.
6. Mahani MK, Divsar F, Chaloosi M, Maragheh GM, Khanchi AR, Rofouei MK: Simultaneous determination of thorium and uranyl ions by optode spectra and chemometric techniques. *Sens Actuators* . 2008; 133(2): 632–7.
7. Hosseini MS, Hosseini-Bandegharaei A. Comparison of sorption behavior of Th(IV) and U(VI) on modified impregnated resin containing quinizarin with that conventional prepared impregnated resin. *J Hazard Mater*. 2011; 190(1-3): 755–65.
8. Rahmani-Sania A, Hosseini-Bandegharaei A, Hosseini SH, Kharghani K, Zarei H, Rastegar A. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on sorption of uranium and thorium from aqueous solutions by a selective impregnated resin containing carminic acid. *J Hazard Mater*. 2015; 286: 152–63.
9. Hosseini MS, Hosseini-Bandegharaei A, Hosseini M. Column-mode separation and preconcentration of some heavy metal ions by solvent impregnated resins containing quinizarin before the determination by flame atomic absorption spectrometry. *Intern J Environ Anal Chem*. 2009; 89(1): 35–48.
10. Hosseini-Bandegharaei A, Hosseini MS, Jalalabadi Y, Sarwghadi M, Nedaie M, Taherian A, et al. A novel extractant-impregnated resin containing carminic acid for selective separation and pre-concentration of uranium(VI) and thorium(IV). *Intern J Environ Anal Chem*. 2013; 93(1): 108–24.
11. Otto EB, Otto CE. Titan Yellow Qualitative Test for Magnesium. *Ind Eng Chem Anal Ed*. 1941; 13(1): 65-6.
12. Rohwer H, Rheeder N, Hosten E. Interactions of uranium and thorium with arsenazo-III in an aqueous medium. *Anal Chim Acta*. 1997; 341: 263–8.
13. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I Solids. *J Am Chem Soc*. 1916; 38(11): 2221–95.
14. Freundlich H. Adsorption in solution. *Phys Chem Soc* 1906; 40: 1361–8.
15. Tempkin MJ, Pyzhev V. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim URSS*. 1940; 1: 217–22.
16. Depecker G, Branger Margailan CA, Pigot T, Blanc S, Robert-Peillard F, Coulomb B, Boudenne JL. Synthesis and applications of XAD-4-DAN chelate resin for the separation and determination of Se(IV). *React Funct Polym*. 2009; 69(12): 877–83.
17. Erdogan S, Merdivan M, Hamamci C, Akba O, Baysal A. Polymer supported humic acid for separation and preconcentration of Th(IV). *Anal Lett*. 2004; 37(12):2565–75.
18. Ciopec M, Davidescu CM, Negrea A, Grozav I, Lupa L, Negrea P, et al. Adsorption studies of Cr(III) ions from aqueous solutions by DEHPA impregnated onto Amberlite XAD7 – Factorial design analysis. *Chem Eng Res Des*. 2012; 90(10): 1660-70.
19. Hosseini MS, Hosseini-Bandegharaei A, Raissi H, Belador F. Sorption of Cr(VI) by Amberlite XAD-7 resin impregnated with brilliant green and its determination by quercetin as a selective spectrophotometric reagent. *J Hazard Mater*. 2009; 169(1-3): 52-7.
20. Navarro R, Saucedo I, Núñez A, Ávila M, Guibal E. Cadmium extraction from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with Cyanex 921 (tri-octyl phosphine oxide). *React Funct Polym*. 2008; 68(2): 557–71.
21. Tewari PK, Singh AK. Amberlite XAD-7 impregnated with Xylenol Orange: a chelating collector for preconcentration of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(III) ions prior to their determination by flame AAS. *Fresenius J Anal Chem*. 2000; 367(6): 562–7.
22. Saha B, Gill RJ, Bailey DG, Kabay N, Arda M. Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336. *React Funct Polym*. 2004; 60: 223–44.
23. Hosseini-Bandegharaei A, Hosseini MS, Sarw-Ghadi M, Zowghi S, Hosseini E, Hosseini-Bandegharaei H. Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI). *Chem Eng J*. 2010; 160(1): 190-8.
24. Draa MT, Belaid T, Benamor M. Extraction of Pb(II) by XAD7 impregnated resins with organophosphorus extractants (DEHPA, IONQUEST 801, CYANEX 272). *Sep Purif Technol*. 2004; 40(1): 77-86.
25. Atia AA. Studies on the interaction of mercury(II) and uranyl(II) with modified chitosan resins. *Hydrometallurgy*. 2005; 80: 13-22.
26. Weijuan L, Zuyi T. Comparative study on Th(IV) sorption on alumina and silica from aqueous solutions. *J Radioanal Nucl Chem*. 2002; 254(1): 187-92.
27. Lin HH, Sung YH, Huang SD. Solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of phenylurea herbicides in aqueous samples. *J Chromatogr A*. 2003; 1012(1): 57-66.

28. Seyhan S, Merdivan M, Demirel N. Use of o-phenylene dioxydiacetic acid impregnated in Amberlite XAD resin for separation and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV). *J Hazard Mater.* 2008; 152(1): 79-84.
29. Ghodrati S, Moussavi G, Alahabadi A. Comparing the performance of NH<sub>4</sub>Cl-activated carbon with standard activated carbon for humic acid adsorption from aqueous solutions. *J Sabzevar Univ Med Sci.* 2015; 22: 270-81. [Persian]
30. Takdastan A, Sharifat A, MafiGholami R, Eslami A. Investigation of the hexavalent chromium adsorption onto activated sugarcane bagasse and determining of the Kinetic and equilibrium modeling. *J Sabzevar Univ Med Sci.* 2014; 21: 665-74. [Persian]
31. Hosseini-Bandegharai A, Sarwghadi M, Heydarbeigi A, Hosseini SH, 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.

# Investigation of the Sorption Mechanism of Uranium and Thorium on a Macroporous Resin Impregnated with Clayton Yellow and Pre-concentration and Determination of Their Ultra-trace Amounts in the Environmental Samples

*Seyyed-Hossein Hosseini,*

Department of Engineering, Kashmar Branch, Islamic Azad University, PO Box 161, Kashmar, Iran.

*\*Ahmad Hosseini-Bandegharai,*

Wastewater Division, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, PO Box 319, Sabzevar, Iran.

Department of Engineering, Kashmar Branch, Islamic Azad University, PO Box 161, Kashmar, Iran.

*Abolfazl Rahmani-Sani,*

Wastewater Division, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, PO Box 319, Sabzevar, Iran.

*Ahmad Allahabadi,*

Wastewater Division, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, PO Box 319, Sabzevar, Iran.

*Zakeyeh Mojjarrad,*

Wastewater Division, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, PO Box 319, Sabzevar, Iran.

Received:03/05/2015, Revised:15/06/2015, Accepted:16/08/2015

## Corresponding author:

Ahmad Hosseini-Bandegharai,  
Kashmar Branch, Islamic Azad  
University, PO Box 161, Kashmar,  
Iran.

E-mail: ahoseinib@yahoo.com

## Abstract

**Background & Objectives:** Despite the great importance of determination of radioactive elements in the environmental samples, most of analytical instruments have not the necessary sensitivity for this purpose. Pre-concentration and separation of elements from the sample matrixes is the best and often the only practical method for solving this problem and the purpose of the present research is solidphase extraction of uranium and thorium, using a selective and suitable sorbent, and precise determination of their ultra-trace concentrations in the environmental samples.

**Materials & Methods:** In this experimental study, Amberlite XAD-7 resin was impregnated with Clayton yellow and used for pre-concentration and determination of uranium and thorium in the environmental samples and, after investigating the optimum conditions of pH and ionic strength and studying equilibrium aspects of sorption process, determination of uranium and thorium was performed, using arsenazo III procedure, after their pre-concentration by the column method. In the column method, some variables such as sample flow rate, eluent type, eluent concentration, elution rate, eluent volume and tolerable concentration of interference ions were also optimized precisely.

**Results:** Optimization of pH and ionic strength showed that uranium and thorium can be simultaneously sorbed at pH 5. The equilibrium data obtained from the sorption experiments were adjusted to the Langmuir isotherm model ( $R^2=0.9999$ ) better than Freundlich ( $R^2\leq 0.8979$ ) and Tempkin ( $R^2\leq 0.9705$ ) models and the calculated maximum sorption capacities in terms of monolayer sorption were 0.609 and 0.571 mmol g<sup>-1</sup> for uranium and thorium, respectively. The flow rates in both sorption and elution processes was desirable. The studies showed that, after simultaneous adsorption, the analyte ions can be separated by sequential elution with 0.5% (w/v) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for uranium and 2.0 mol L<sup>-1</sup> HCl for thorium. The limits of detection for U(VI) and Th(IV) were as low as 50 and 25ng L<sup>-1</sup>, respectively. Relative standard deviations (RSDs, n=7) for U(VI) and Th(IV) were 3.1% and 2.9%, respectively. The interference effects of foreign ions on the retention of the analyte ions were ignorable. The method was successfully applied to determination of ultra trace amounts of U(VI) and Th(IV) in different real matrices including industrial wastewater samples and environmental waters.

**Conclusion:** According to the obtained results, it is proposed that CY/XAD-7 is very desirable for pre-concentration and determination of ultra-trace amounts of U(VI) and Th(IV) in the environmental samples.

**Keywords:** Extractant; Impregnated Resin; Clayton Yellow; Amberlite XAD-7; Pre-concentration; U(VI) and Th(IV) ions