

## بررسی استخراج و جداسازی ساماریم از محلول آبی حاوی یوروپیم به روش استخراج با حلال

فاطمه ناصری<sup>۱</sup>، علی فعال رستگار<sup>۱</sup>، امیر چرخ<sup>۲</sup>، نفیسه سالک<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده فنی فومن، دانشگاه تهران، صندوق پستی ۴۳۵۸۱۳۹۱۱۵، فومن، ایران

<sup>۲</sup>پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی ۱۱۳۶۵۳۴۸۶، تهران - ایران

### چکیده

ناخالصی  $^{154}\text{Eu}$  با نیمه عمر طولانی در طی تولید  $^{153}\text{Sm}$  در یک راکتور هسته ای با شار متوسط تشکیل می شود. با توجه به استفاده پزشکی از  $^{153}\text{Sm}$  در رادیوداروهای تسکین دهنده درد استخوان، حذف و جداسازی این ناخالصی موجب بهبود کیفیت زندگی بیماران می شود. در این مطالعه استخراج ساماریم (Sm) و جداسازی آن از یوروپیم (Eu) موجود در محلول آبی با استفاده از حلال های دی- (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D2EHPA) و تری بوتیل فسفات (TBP) بررسی شد. جداسازی طی سه مرحله: کاهش  $\text{Eu}^{3+}$  توسط فلز روی در محلول خوراک آبی به  $\text{Eu}^{2+}$ ، استخراج Sm از فاز آبی به فاز آلی و استریپ فاز آلی نهایی توسط آب انجام شد. بیشینه درصد استخراج Sm با استفاده از D2EHPA و TBP در شرایط مورد بررسی به ترتیب به ۹۵/۱۵٪ و ۲۳/۶۷٪ رسید به طوری که با افزایش غلظت استخراج کننده، اگرچه امکان افزایش درصد استخراج وجود دارد اما به علت افزایش ظرفیت استخراج، Eu نیز به فاز آلی منتقل می شود. بررسی نتایج نشان داد استخراج با استفاده از D2EHPA منجر به جدایی کارآمدتری نسبت به TBP در یک بازه زمانی نسبتا کوتاه می شود

کلیدواژه: استخراج با حلال؛ ساماریم؛ یوروپیم؛ دی- (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید

## Investigation and separation of samarium from aqueous solution containing europium by solvent extraction

F. Naseri<sup>1</sup>, Seyed. A. Faal Rastegar<sup>1</sup>, A. Charkhi<sup>2</sup>, N. Salek<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Fouman Faculty of Engineering, College of engineering, University of Tehran, P.O.BOX: 43581-39115, Fouman, Iran

<sup>2</sup>Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O.BOX: 11365-3486, Tehran, Iran

### Abstract

Long-lived europium-154 impurities are formed during the production of medical samarium-153 in a medium-flux nuclear reactor.  $^{153}\text{Sm}$  is used in radiopharmaceuticals to relieve bone pain, so removing and isolating europium impurities improves patients' quality of life. In this study, a method for inactive separation of europium from samarium was investigated using solvents of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) and tributyl phosphate (TBP). The separation was performed in three stages: selective reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  by zinc metal in an aqueous feed solution, extraction of samarium from aqueous phase to organic phase and strips of final organic phase by water. The maximum percentage of samarium extraction using D2EHPA and TBP was 95.15% and 23.67%, respectively. Extraction rate increases with increasing concentration of extractor but due to increased mining capacity, europium also be transferred into the organic phase. Extraction using D2EHPA leads to a more efficient separation than the TBP in a relatively short period of time.

**Keywords:** Solvent extraction; Samarium; Europium; Di- (2-ethylhexyl) phosphoric acid

\* Email: nsalek@aeoi.org.ir

## ۱. مقدمه

متاستازهای استخوان<sup>۲</sup> شایع‌ترین تومورهای بدخیم استخوان هستند که باعث ایجاد عوارض شدید در کیفیت زندگی بیماران سرطانی می‌شود [۱]. در میان روش‌های گسترده درمانی، استفاده از رادیوتراپی برای درمان تسکین‌دهنده بیماران مبتلا به متاستازهای گسترده استخوانی ترجیح داده شده است [۲].  $^{153}\text{Sm}$  یکی از پرمصرف‌ترین رادیونوکلیدهای شناخته شده در درمان و کاهش دردهای استخوانی ناشی از متاستازهای سرطانی است [۳]. روش معمول برای تولید  $^{153}\text{Sm}$  پرتودهی  $^{152}\text{Sm}$  در یک راکتور هسته‌ای است. با توجه به نیمه عمر نسبتاً کوتاه  $^{153}\text{Sm}$  و از آنجایی که سطح مقطع جذب نوترون‌های گرمایی ۱۵۲ نسبتاً بالا (۲۰۶ بارن<sup>۳</sup>) می‌باشد، این رادیونوکلید با Sm توسط فعالیت ویژه‌ی بالا به سرعت تولید می‌شود.  $^{153}\text{Sm}$  با گسیل ذره  $\beta$  منفی به یوروپیم-۱۵۳ ( $^{153}\text{Eu}$ ) واپاشیده می‌شود که با جذب نوترون‌های گرمایی در راکتور موجب تولید ناخالصی  $^{154}\text{Eu}$  در  $^{153}\text{Sm}$  می‌شود. وجود ناخالصی رادیونوکلیدی  $^{154}\text{Eu}$  با نیمه عمر بلند (۸/۶ سال) همراه محصول اصلی، موجب می‌گردد مقادیر قابل ملاحظه‌ای از رادیونوکلید Eu حتی پس از سال‌ها پس از تزریق رادیودارو در بدن بیماران بماند که موجب پرتوگیری غیرقابل قبولی در بدن بیمار پس از درمان می‌شود. همچنین فعالیت پسماند تولید  $^{153}\text{Sm}$  را نیز بالا می‌برد از این‌رو جداسازی این ناخالصی از لحاظ درمانی و محیط زیستی مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۴، ۵]. تاکنون روش‌های متعددی برای جداسازی ناخالصی Eu از ساماریم بررسی و ارائه شده است که در این میان استخراج با حلال یکی از روش‌های ارائه شده می‌باشد [۳]. مکانیزم استخراج با حلال به صورتی است که در آن مولکول‌های استخراج‌کننده در واکنش با یون‌های فلزی در فاز آبی، کمپلکس آلی از فلز محلول در محیط آبی می‌دهند که در صورت وجود تعادل، در فاز آبی به صورت پایدار باقی می‌ماند. شرایط تعادل بستگی به عواملی همچون اسیدیته فاز آبی و مقدار عامل استخراج‌کننده دارد تاکنون بسیاری از نویسندگان تأثیر انواع مواد استخراج‌کننده بر استخراج Sm و Eu از یک محلول آبی را مورد مطالعه قرار داده اند [۶-۱۲]. طبق پژوهش‌های ذکر شده  $^{4}\text{D2EHPA}$  یکی از پرمصرف‌ترین استخراج‌کننده‌های تأثیرگذار در جداسازی لانتانیدهای سه ظرفیتی از یک محلول آبی به شمار می‌آید. از طرفی به دلیل در دسترس بودن و قیمت مناسب آن از لحاظ اقتصادی نیز به صرفه می‌باشد. در این مقاله با بکارگیری استخراج‌کننده معروف D2EHPA میزان استخراج Sm از محلول آبی حاوی Eu بررسی شده است. TBP<sup>۵</sup> نیز به عنوان یک ماده استخراج‌کننده مناسب در جداسازی لانتانیدهای سه ظرفیتی شناخته شده است [۱۲]. در این مطالعه جهت مقایسه عملکرد D2EHPA با یک عامل استخراج‌کننده دیگر از TBP استفاده شد.

## ۲. روش کار

در این پژوهش از دی-(۲-اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید، تری بوتیل فسفات، پودر روی، کروزن و هیدروکلریک اسید ۳۷٪ تهیه شده از شرکت مرک (MERK) آلمان، اکسیدساماریم ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) و یوروپیم نیترات ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) خریداری شده از سیگماآلدریچ (Sigma-Aldrich) جهت انجام آزمایش‌ها استفاده گردید.

در این مطالعه سعی شده است که از مقدار Eu نزدیک به مقدار تولید شده در حالت پرتوزا استفاده شود. اگر نتایج موفقیت آمیز باشد، از این روش می‌توان برای حالت پرتوزا استفاده کرد. برای این منظور، از Sm و Eu با نسبت وزنی (۱:۵) برای آزمایش استفاده شد. از آنجا که پتانسیل استاندارد Zn (۰/۷۶-) از پتانسیل استاندارد Eu (۰/۴۳-) بیشتر و نسبت به پتانسیل استاندارد Sm (۱/۵۵-) کمتر است بنابراین با کمک روی می‌توان Eu را از حالت سه ظرفیتی به دو ظرفیتی کاهش داد. این کار به منظور ایجاد اختلاف بین دو یون فلزی موجود در محلول آبی که از لحاظ شیمیایی مشابه هستند انجام می‌شود. در تمامی آزمایش‌ها

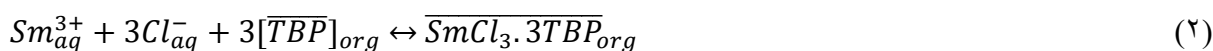
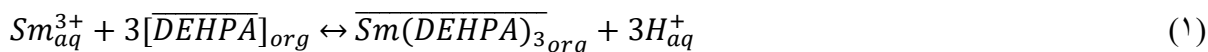
<sup>2</sup> Metastatic Bone Disease

<sup>3</sup>  $10^{-28} \text{ m}^2$

<sup>4</sup> Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA)

<sup>5</sup> Tributyl phosphate (TBP)

از هیدروکلریک‌اسید و NaOH ۰/۱ مول بر لیتر جهت تنظیم pH استفاده گردید همچنین فاز آلی با مخلوط کردن حلال مورد نظر و کروزن در نقش رقیق کننده تهیه شده است. دلیل انتخاب کروزن به عنوان رقیق کننده، دسترسی آسان، استفاده فراوان در مقیاس صنعتی و خطرات کمتر (اشتعال پذیری و فراریت کمتر) استفاده از آن نسبت به سایر رقیق کننده‌ها (نظیر تولوئن) است [۱۳]. محلول خوراک آبی قبل از تماس با فاز آلی به مدت ۹۰ دقیقه در دمای اتاق در تماس با ۲۰ میلی‌گرم پودر روی قرار گرفت. همچنین در طول مدت زمان تماس، به منظور جلوگیری از اکسیداسیون مجدد  $Eu^{2+}$  توسط  $O_2$  موجود در محیط، از گاز نیتروژن استفاده شد. سپس فاز آبی و آلی با نسبت‌های حجمی یکسان در مدت زمان‌های متفاوت توسط شیکر با سرعت ۱۶۰ دور بر دقیقه در دمای اتاق در تماس باهم قرار گرفتند.  $Sm^{3+}$  به فاز آلی منتقل می‌شود و  $Eu^{2+}$  در فاز آبی باقی می‌ماند. که می‌توان در نهایت Sm موجود در فاز آلی را با عریان ساز آب از حلال آلی جدا کرد. برای تعیین مقدار استخراج، غلظت هر دو عنصر در محلول آبی نهایی با روش آنالیز دستگاهی بوسیله دستگاه AES-ICP تعیین شد. پارامترهایی نظیر زمان تماس فاز آبی و آلی، غلظت فاز آلی و pH محلول خوراک آبی مورد بررسی قرار گرفت. مکانسیم تشکیل کمپلکس Sm در فاز آلی شامل D2EHPA و TBP به ترتیب به صورت زیر است [۱۴، ۶]:



ضریب توزیع، فاکتور جداسازی و درصد استخراج به ترتیب از روابط (۳)، (۴) و (۵) محاسبه می‌شود:

$$D = \frac{[M]_{org,final}}{[M]_{aq,final}} = \frac{[M]_{aq,initial} - [M]_{aq,final}}{[M]_{aq,final}} \quad (۳)$$

$$SF = \frac{D_{Sm}}{D_{Eu}} \quad (۴)$$

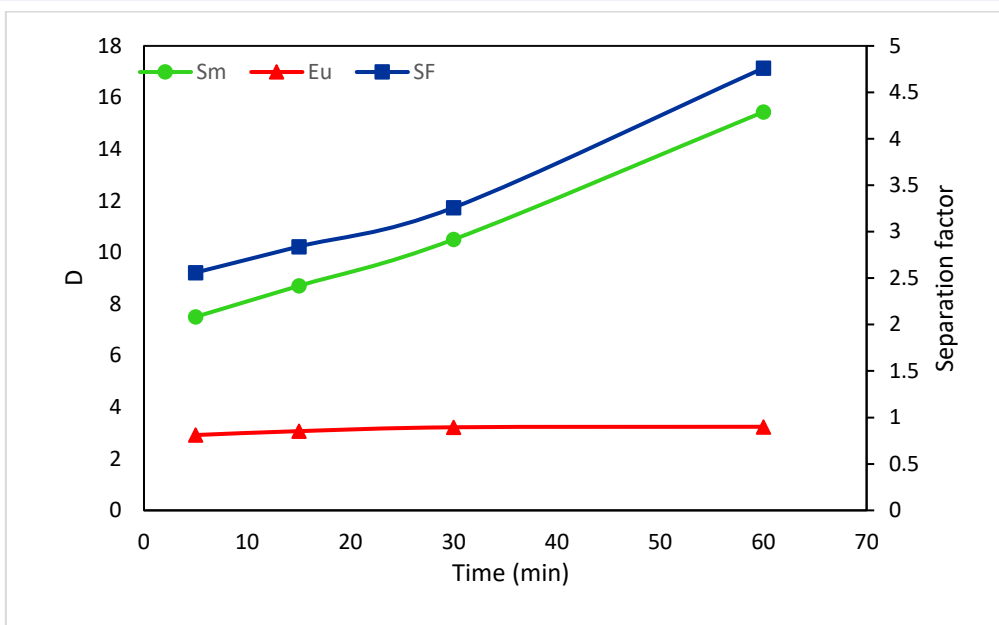
$$\%E = \frac{D \times 100}{[D + (\frac{V_{aq}}{V_{org}})]} \quad (۵)$$

به ترتیب بیانگر غلظت ماده مورد نظر در فاز آلی و آبی پس از استخراج و  $V_{aq}$  و  $V_{org}$  به ترتیب حجم فازهای آلی و آبی هستند است.

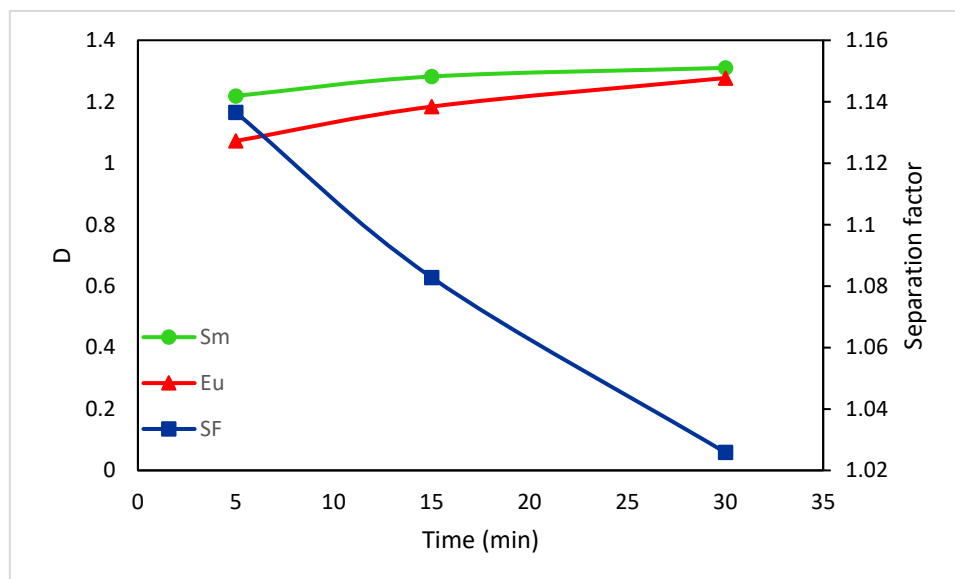
### ۳. یافته‌ها

#### ۱.۳. مقایسه دو استخراج کننده D2EHPA و TBP

ابتدا جهت ارزیابی عملکرد دو استخراج کننده ضرایب توزیع Sm و Eu در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه در فاز آلی D2EHPA و در زمان‌های ۵، ۱۵ و ۳۰ دقیقه در فاز آلی TBP مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند استخراج در غلظت یکسان فاز آبی انجام شد. pH بهینه با توجه به مراجع برای D2EHPA و برای TBP به ترتیب ۵ و ۴ انتخاب شد [۱۴، ۶]. طبق نتایج موجود در شکل ۱ و ۲ مشاهده می‌شود فاکتور جداسازی و ضریب توزیع D2EHPA به مراتب بیشتر از TBP می‌باشد. از این رو D2EHPA به عنوان استخراج کننده جهت انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.



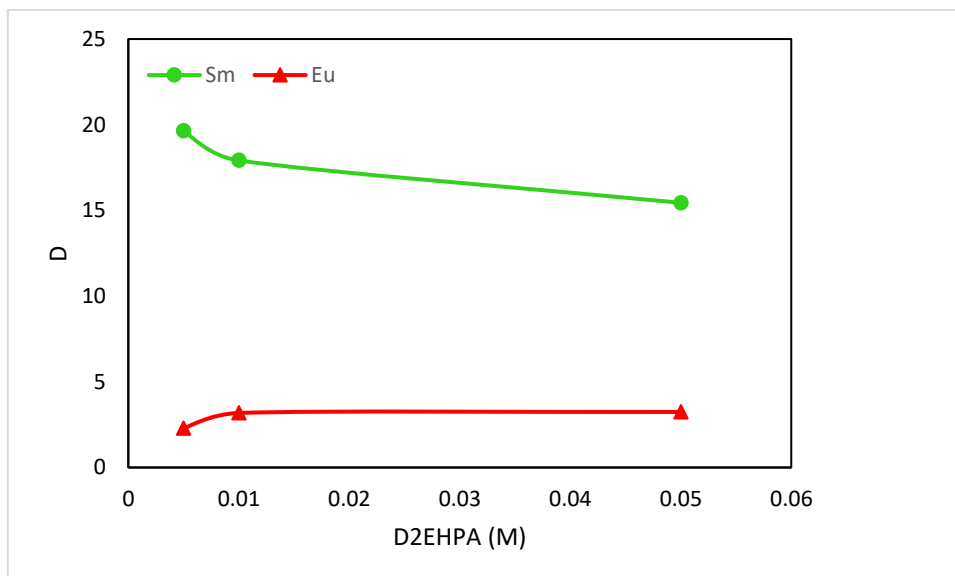
شکل ۱. ضرایب توزیع Sm, Eu و فاکتور جداسازی در غلظت ۰/۰۵ مول بر لیتر D2EHPA و pH=5



شکل ۲. ضرایب توزیع Sm, Eu و فاکتور جداسازی در غلظت ۰/۳۰ وزنی TBP و pH=4

### ۲.۳. اثر غلظت استخراج کننده

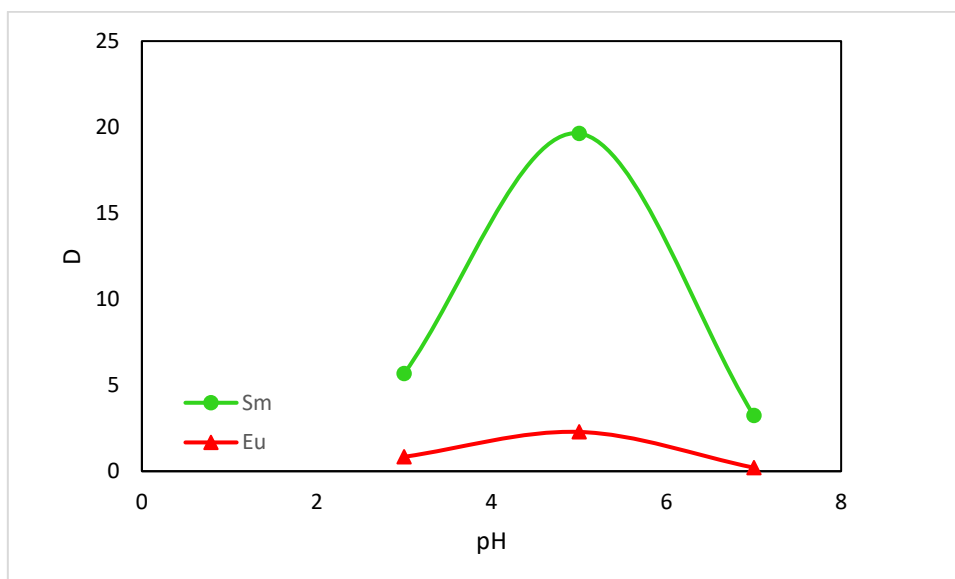
با توجه به شکل ۱ مشاهده گردید در غلظت ۰/۰۵ مول بر لیتر علاوه بر Sm موجود در محلول آبی، Eu نیز به فاز آلی منتقل شده است. این امر به دلیل بودن غلظت استخراج کننده و در نتیجه بالا بودن ظرفیت استخراج آن رخ می دهد بنابراین آزمایش‌ها بار دیگر با کاهش غلظت D2EHPA به ۰/۰۱ و ۰/۰۰۵ تکرار شدند. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود اختلاف ضرایب توزیع دو عنصر با کاهش غلظت استخراج کننده افزایش می یابد. بنابراین غلظت ۰/۰۰۵ مول بر لیتر D2EHPA به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.



شکل ۳. درصد استخراج Sm و Eu در زمان ۶۰ دقیقه و pH=۵

### ۳.۳. اثر pH محلول خوراک آبی

شکل ۴ اثر pH محلول خوراک آبی را بر میزان توزیع Sm و Eu در فاز آلی در غلظت ۰/۰۰۵ مول بر لیتر استخراج کننده و در زمان ۶۰ دقیقه نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌گردد در pH=۵ اختلاف بین ضرایب توزیع Sm و Eu بیشتر است. هرچه اختلاف بیشتر باشد جداسازی کارآمدتر است.



شکل ۴. ضرایب توزیع Sm و Eu در زمان ۶۰ دقیقه و غلظت ۰/۰۰۵ مول بر لیتر D2EHPA

### ۴. نتیجه‌گیری

بر پایه بررسی‌های انجام شده مشاهده می‌گردد به‌هنگام استفاده از D2EHPA با افزایش زمان، ضریب توزیع Sm در فاز آلی با شیب تندتری نسبت به Eu افزایش می‌یابد که موجب ایجاد اختلاف بیشتر میان ضرایب توزیع می‌شود. در حالی که به‌هنگام استفاده از TBP با افزایش زمان اختلاف میان ضرایب توزیع و فاکتور جداسازی کاهش می‌یابد. همچنین با تحلیل آزمایش‌ها



این نتیجه حاصل شد که بیشترین استخراج Sm و کمترین استخراج Eu در غلظت ۰/۰۰۵ مول بر لیتر D2EHPA، زمان تماس ۶۰ دقیقه و pH=۵ بدست آمد که به ترتیب برابر ۹۵/۱۵٪ و ۶۸/۵٪ بود. در این شرایط فاکتور جداسازی ۸/۶ بدست آمد.

## ۵. مراجع

- ۱ Logan, K., W. Volkert, and R. Holmes, Radiation dose calculations in persons receiving injection of samarium-153 EDTMP. *J Nucl Med.* 28(4), 505(1987).
- ۲ Cieszykowska, I., M. Zóltowska, and M. Mielcarski, Separation of Ytterbium from 177 Lu/Yb mixture by electrolytic reduction and amalgamation. *SOP Trans Appl Chem.* 1(1), 6 (2014).
- ۳ Van de Voorde, M., et al., Separation of samarium and europium by solvent extraction with an undiluted quaternary ammonium ionic liquid: towards high-purity medical samarium-153. *RSC advances.* 8(36), 20077 (2018).
- ۴ Loebe, T., B. Hettwig, and H.W. Fischer, Detection of long-lived europium-152 in samarium-153-lexidronam. *Applied Radiation and Isotopes.* 94, 40 (2014).
- ۵ Kalef-Ezra, J., S. Valakis, and S. Pallada, Samarium-153 EDTMP for metastatic bone pain palliation: The impact of europium impurities. *Physica Medica.* 31(1), 104 (2015).
- ۶ Torkaman, R., et al., Solvent extraction of samarium from aqueous nitrate solution by Cyanex301 and D2EHPA. *Hydrometallurgy.* 137, 101 (2013).
- ۷ Liang, P., W. Liming, and Y. Guoqiang, Separation of Eu (III) with supported dispersion liquid membrane system containing D2EHPA as carrier and HNO<sub>3</sub> solution as stripping solution. *Journal of Rare Earths.* 29 (1), 7 (2011).
- ۸ Laguel, S. and M.H. Samar, Removal of Europium (III) from water by emulsion liquid membrane using Cyanex 302 as a carrier. *DESALINATION AND WATER TREATMENT.* 165, 269 (2019).
- ۹ El-Hefny, N., Y. El-Nadi, and J. Daoud, Equilibrium and mechanism of samarium extraction from chloride medium using sodium salt of CYANEX 272. *Separation and Purification technology.* 75(3), 310 (2010).
- ۱۰ El-Nadi, Y., N. El-Hefny, and J. Daoud, Extraction of lanthanum and samarium from nitrate medium by some commercial organophosphorus extractants. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* 25(2), 225 (2007).
- ۱۱ Wang, X., M. Du, and H. Liu, Synergistic extraction study of samarium (III) from chloride medium by mixtures of bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinic acid and 8-hydroxyquinoline. *Separation and purification technology.* 93, 48 (2012).
- ۱۲ Kondo, K. and M. Matsumoto, Solvent Extraction of Europium with Diisostearylphosphoric acid and its application to an Emulsion Liquid Membrane Technique. *Separation science and technology.* 31(4), 557 (1996).
- ۱۳ Lucas, J., et al., *Rare earths: science, technology, production and use.* 2014: Elsevier.
- ۱۴ Ferdowsi, A. and H. Yoozbashizadeh, Solvent extraction of rare earth elements from a nitric acid leach solution of apatite by mixtures of tributyl phosphate and Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Metallurgical and Materials Transactions B.* 48(6), 3380- (2017).