

Synthesize of Potassium Nickel Hexacyanoferrate Complex on Natural Clinoptilolite Support to Enhance It Sorption Efficiency

H. Kazemian¹, H. Zakeri², M.S. Rabbani², H. Ghasemi¹

1. Jaber Ibn Hayan Research Labs., Atomic Energy Organization of Iran (AEOI), Tehran, Iran.

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Tehran University, Tehran, Iran
Email: hkazemian@yahoo.com

(Received:28/9/2005, received in revised form:4/4/2006)

Abstract: In this research, the synthesize possibility of Potassium Nickel Hexacyanoferrate complex on natural clinoptilolite, as a support for removal of Cs^+ and Sr^{+2} from radioactive waste, was investigated. Previous work showed that in the high concentration of sodium ion the sorption of these radionuclides on zeolites is low, therefore we enhance the efficiency for the purpose with loading Potassium Nickel Hexacyanoferrate complex on clinoptilolite. First Potassium Nickel Hexacyanoferrate complex was synthesized and characterized using ICP-AES, XRD and SEM methods. Then the structure of clinoptilolite and the complex loaded zeolite were characterized using IR, EDS, SEM and XRD methods. Sorption of cesium clinoptilolite and potassium nickel hexacyanoferrate-loaded clinoptilolite (CFC) was determined in the presence of various concentration of sodium ion. Results showed the sorption of CFC was improved in comparison to its original natural clinoptilolite.

Keyword: *Potassium nickel hexacyanoferrate complex, Clinoptilolite, Cs^+ Removal.*



سنتز کمپلکس پتاسیم نیکل هگزا سیانو فرات روی پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به منظور افزایش کارایی جذبی آنها

حسین کاظمیان^۱، حسن ذاکری^۲، صادق ربانی^۲، حسین قاسمی^۱

۱- سازمان انرژی اتمی ایران، آزمایشگاه جابربین حیان.

۲- دانشگاه تهران، دانشکده علوم، گروه شیمی.

پست الکترونیکی: hkazemian@yahoo.com

(دریافت مقاله ۸۴/۷/۶، دریافت نسخه نهایی ۸۵/۱/۱۵)

چکیده: در این کار تحقیقاتی امکان سنتز کمپلکس پتاسیم نیکل هگزا سیانوفرات روی پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به منظور افزایش کارایی آن برای حذف Cs^+ از پسماندهای رادیواکتیو، مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به کارهای انجام شده مشاهده شد که در غلظت‌های بالای سدیم میزان جذب این رادیونوکلئید به وسیله کلینوپتیلولیت پایین است، با نشان دادن کمپلکس پتاسیم نیکل هگزا سیانوفرات روی کلینوپتیلولیت طبیعی، کارایی آن برای هدف بالا افزایش یافت. در ابتدا کمپلکس پتاسیم نیکل هگزا سیانوفرات سنتز و با روش‌های ICP-AES، XRD و SEM مورد شناسایی قرار گرفت. سپس ساختار زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و نیز زئولیت بار شده با کمپلکس مذکور به روش‌های IR، EDS، SEM، XRD و EDX مورد شناسایی قرار گرفت و وجود این کمپلکس روی زئولیت تایید شد. میزان جذب سزیم در حضور غلظت‌های متفاوت یون سدیم برای کلینوپتیلولیت و کلینوپتیلولیت بار شده با پتاسیم نیکل هگزا سیانوفرات (CFC) اندازه‌گیری شد که نتایج نشان دهنده بهبود جذب آن به وسیله CFC است.

واژه‌های کلیدی: کمپلکس پتاسیم نیکل هگزا سیانوفرات، کلینوپتیلولیت، حذف سزیم.

مقدمه

با توجه به وجود CS^+ در پسماندهای رادیواکتیو و خطرهای ناشی از آن نیاز مبرمی به حذف این رادیونوکلئید احساس می‌شود. از میان مبادله کننده‌های معدنی، زئولیت کلینوپتیلولیت به عنوان جاذب مناسب برای CS^+ شناخته شده است [۱]. با توجه به ماهیت زئولیتها و ساز و کار تبادل یون، وجود غلظتهای بالای یونهای سدیم در پسماندهای رادیواکتیو سبب کاهش میزان جذب CS^+ به وسیله زئولیتها می‌شود. از طرفی کمپلکس‌های فروسیانید مانند پتاسیم نیکل هگزا-سیانوفرات به عنوان یک جاذب خوب برای CS^+ در محیط‌های نمکی شناخته شده‌اند ولی به دلیل اینکه این کمپلکس از تجمع بلورهای بسیار ریزی تشکیل شده و پایداری مکانیکی کمی دارد، برای کارهای ستونی (جذب دینامیک) مناسب نیست. برای رفع این مشکل، کمپلکس را روی یک بستر جامد مانند زئولیت بار کرده و از این کامپوزیت ایجاد شده به عنوان مبادله‌گر استفاده می‌کنند [۲، ۳، ۴].

با توجه به اینکه کشور ما دارای منابع بسیار غنی و فراوانی از زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی است، در این کار تحقیقاتی از کلینوپتیلولیت منطقه سمنان به عنوان بستر جامد برای بار کردن کمپلکس فروسیانید، استفاده شد. در این مقاله بخش مربوط به تهیه، شناسایی، و تعیین خواص و ویژگیهای کامپوزیت تهیه شده ارائه می‌شود.

مواد و آزمایشها

سنتر کمپلکس پتاسیم نیکل هگزا سیانوفرات (KNiFC) و شناسایی آن

به منظور تهیه کمپلکس KNiFC نخست محلولهای ۰/۵ مولار $K_4Fe(CN)_6$ و ۰/۵ مولار $Ni(NO_3)_2$ تهیه شدند، و سپس ۲۰۰ میلی لیتر از محلول $Ni(NO_3)_2$ در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری ریخته شد و به آرامی به آن ۱۵۰ میلی لیتر محلول $K_4Fe(CN)_6$ اضافه شد، به گونه‌ای که نسبت $Ni/Fe=1/3$ باشد. در ادامه کمپلکس حاصل با پلانیده‌ای پالایش شده و برای حذف تمام آبهای موجود در کمپلکس، به مدت یک روز در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شد [۲].

برای تعیین فرمول شیمیایی ماده سنتر شده، نخست مقدار مشخصی از کمپلکس را در H_2SO_4 غلیظ و جوشان حل کرده و تا تبخیر کامل اسید، گرما داده شد. سپس ته‌نشستهای باقیمانده را در HCl غلیظ حل کرده و غلظت Ni و Fe موجود در آن به روش دستگاهی نشر اتمی پلاسمای القایی کوپل شده (ICP-AE) اندازه‌گیری شد [۲].

شناسایی ساختار کمپلکس KNiFC به روش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت. برای این منظور مقدار ۰/۵ گرم از نمونه KNiFC، به وسیله دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) مدل PM9920105 ساخت شرکت فیلیپس با تابش $CuK\alpha$ مورد آزمایش قرار گرفت و الگوی به دست آمده تجزیه و تحلیل شد.

بررسی‌های SEM روی نمونه با دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل ZEISS-DSM 960A همراه با پوشاننده^۱ مدل BALZERS-SCD004 انجام شد. برای این کار مقدار کمی از نمونه به ضخامت ۲۰ nm روی چسب کربنی قرار داده شد و با لایه‌ای از طلا در خلا پوشانده شد و مورد بررسی قرار گرفت. پس از بمباران یک نمونه با الکترونهای پر انرژی، نمونه مورد نظر پرتو ایکس تولید می‌کند که این پرتو ایکس تولید شده، با اندازه‌گیری انرژی (EDS) و نیز طول موج آن (WDS) می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. آشکارساز (EDS) وسیله کوچکی است که با ازت مایع خنک می‌شود. این سیستم از نظر مکانیکی بسیار ساده بوده و به آسانی در کنار دستگاه (SEM) مورد استفاده قرار می‌گیرد و به طور معمول مقدار عناصر با عدد اتمی یازده (^{11}Na) و بزرگتر از آن به آسانی با این روش تعیین می‌شود. وقتی این آشکارساز در کنار سیستم (SEM) قرار می‌گیرد، همزمان انرژی پرتو ایکس‌های تراگسیلیده از نمونه را اندازه‌گیری می‌کند و خروجی آن طیفی است که با ترسیم انرژی (Kev) بر حسب شدت به دست می‌آید [۵].

انتخاب و شناسایی نمونه ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت

نمونه ژئولیت به روشهای زیر شناسایی و تعیین ساختار شد.

الف: روش فلورسانسی پرتو X (XRF)

در XRF مقدار ۵ گرم از نمونه را در تشتکهای آلومینیومی مخصوص دستگاه، پرس کرده و نمونه پرس شده پس از قرار دادن در جا نمونه‌ای دستگاه مدل OXFORD-ED2000 مورد آزمایش قرار گرفت.

ب: روش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) که توضیحات مربوط به آن در بخش قبلی بیان شد.

پ: روش اسپکتروسکوپی فرو سرخ (IR)

برای تهیه طیف IR از نمونه، مقدار بسیار کمی از نمونه با حدود ۱۰ برابر KBr مخلوط و تحت فشار به صورت قرص درآمده و با دستگاه طیف سنج فرو سرخ مدل Shimadzu-FTIR-4300، طیف آن تهیه شد.

ت: روش SEM که در بخش قبل بیان شد.

بارکردن کمپلکس پتاسیم نیکل هگزاسیانوفرات روی ژئولیت کلینوپتیلولیت (CFC)

عمل بارگذاری کمپلکس KNiFC روی ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت منطقه سمنان ذراتی با اندازه $500\text{--}224\text{ }\mu\text{m}$ انجام شد. به این منظور، نخست به ۲ گرم کلینوپتیلولیت به مدت ۱۲ ساعت در دمای 200°C گرما داده شد، سپس نمونه ژئولیت با ۲۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ به مدت ۳ ساعت، در ارلن خلأ قرار گرفت و پس از ۳ ساعت، نمونه حاصل با استن شسته شد و برای مدت ۳ ساعت در دمای 90°C خشک شد. در ادامه این نمونه دوباره

1-Coater

در مجاورت ۲۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ مولار $K_4Fe(CN)_6$ به مدت ۳ ساعت در خلأ قرار گرفت و با آب و استن شستشو و برای مدت ۳ ساعت در $90^\circ C$ خشک شد [۲].

بررسی کلی

نتایج شناسایی کمپلکس

فرمول یاخته یکۀ کمپلکس که با واحد در نظر گرفتن مقدار آهن و نرمالیزه کردن مقدار نیکل و نیز با در نظر گرفتن خنثی بودن بار الکتریکی کمپلکس، که سهم پتاسیم موجود را معلوم می کند، به دست آمد. فرمول کمپلکس سنتز شده به صورت $K_{1.706}Ni_{1.147}Fe(CN)_6$ تعیین شد.

با توجه به اطلاعات مراجع، پراش پرتو ایکس کمپلکس $KNiFC$ دارای قله های پرقدرت در نواحی $(20=17.62)$ ، $200(24.74)$ ، $222(30.780)$ ، $440(35.7)$ بوده و ساختار بلورین آن از نوع FCC است، اطلاعات حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه سنتز شده و مرجع [۶] در جدول شماره ۱ آورده شده است. مقایسه خطوط اصلی طیف های مرجع و نمونه، حاکی از سنتز کمپلکس $KNiFC$ است.

بررسی کمپلکس $KNiFC$ از طریق تصاویر SEM نشان دهنده این مطلب است که، این کمپلکس از تجمع کریستال های ریز (در حدود 20 nm) و با شکل های کروی/ مکعبی تشکیل شده است. عکس SEM مربوط به $KNiFC$ سنتز شده و نمونه مرجع در تصویر ۱ و ۲ ارائه شده است.

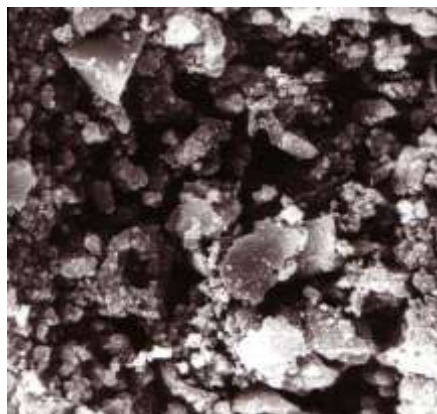
نتایج شناسایی ژئولیت

ترکیب درصد عناصر موجود در ساختار نمونه کلینوپتیلولیت که به روش XRF به دست آمد، به همراه اطلاعات مربوط به یک نمونه مرجع برای مقایسه در جدول شماره ۲ آورده شده اند. مقدار عددی فاکتور $R=(Si/Si+Al)$ برای ژئولیت سمنان برابر ۰/۸۷ به دست آمد که بیانگر تعلق آن به ژئولیت های اسیدی است. در ژئولیت های اسیدی مقدار عامل R بزرگتر از ۰/۷۵ است. ژئولیت های حد واسط به ژئولیت هایی گفته می شود که R در محدوده بین ۰/۷۵ و ۰/۶۲ قرار گیرد و ژئولیت های بازی به ژئولیت هایی اطلاق می شود که R در حد فاصل ۰/۶۲-۰/۵۰ قرار گیرد [۷].

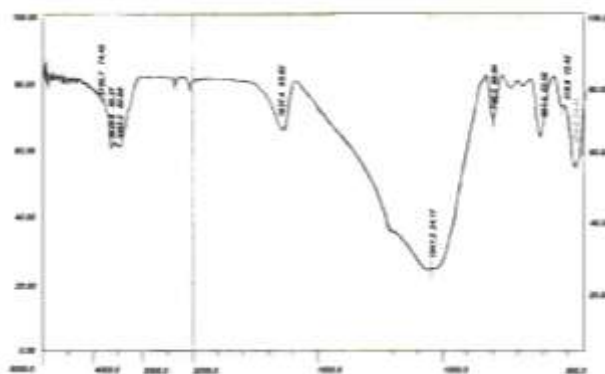
بر اساس نتایج حاصل از تجزیه شیمیایی به روش XRF می توان گفت که در نمونه ژئولیت سمنان ۸۷ درصد از محلهای چهار وجهی های شبکه با اتمهای Si و بقیه به وسیله اتمهای Al اشغال شده است.

جدول ۱ اطلاعات حاصل از نقش پراش پرتو ایکس $KNiFC$ سنتز شده و نمونه مرجع.

درصد خطای نسبی	در مرجع I/I_0	d-space نمونه مرجع [۶]	در نمونه I/I_0	نمونه d-space
۰/۱٪	۱۰۰٪	۳/۵۶	۱۰۰٪	۳/۵۴
۰/۲٪	۷۵٪	۵/۰۴	۷۲٪	۵/۰۱
۰/۴٪	۸۰٪	۲/۵۰	۶۰٪	۲/۵۹
۰٪	۴۰٪	۲/۰۵	۲۰٪	۲/۰۵



شکل ۱ تصویر SEM نمونه KNiFC.



شکل ۲ طیف IR کلینوپتیلولیت مرجع (بالا) و ژئولیت مورد استفاده (پایین).

جدول ۲ نتایج تجزیه شیمیایی به روش XRF.

درصد اجزاء	ژئولیت سمنان	نمونه مرجع کلینوپتیلولیت [۷]
SiO ₂	۷۰٫۶۹	۶۵٫۱۷
Al ₂ O ₃	۹٫۱۴	۱۳٫۳۸
Na ₂ O	۰٫۶۳	۱٫۶۲
MgO	۰٫۷۸	۰٫۵۳
K ₂ O	۲٫۷۷	۲٫۸۲
TiO ₂	۰٫۱۷	-
CaO	۳٫۶۷	۳٫۲۲
Fe ₂ O ₃	۱٫۴۷	۱٫۰۶

نتایج حاصل از نقش پراش پرتو ایکس (XRD):

اطلاعات حاصل از نقش پراش پرتو ایکس به دست آمده از نمونه ژئولیت سمنان شامل d-space و شدت نسبی I/I_0 در مقایسه با یک نمونه مرجع کلینوپتیلولیت، در جدول شماره ۳ ارائه شده است. مقایسه اطلاعات نشان دهنده این است که، خطوط اصلی با شدت نسبی زیاد،

در d-space های مشابه ظاهر شده‌اند، که این امر نشان دهنده ساختار کلینوپتیلولیت برای زئولیت مورد آزمایش است. در هر مورد خطای نسبی $[d_{ref}-d_{exp}/d_{ref} \times 100]$ محاسبه شده است، در این رابطه d_{ref} فواصل پراش مرجع و d_{exp} فواصل پراش نمونه مورد آزمایش است. شدت پراشهای شاخص نمونه مورد آزمایش با شدت پراشهای مرجع تفاوت اندکی نشان می‌دهد، که می‌توان آن را به وجود ناخالصیهای همراه با فاز کلینوپتیلولیت و شرایط متفاوت انجام آزمایش پراش سنجی نسبت داد. ناخالصیهای موجود به همراه کلینوپتیلولیت با توجه به قله‌های مشاهده شده فلدسپار و کوارتز بودند. بررسی کامل این طیفها در مرجع ۸ آمده است. خطای نسبی فواصل صفحات شبکه که برای نمونه مرجع محاسبه شد از نظر آماری قابل چشم‌پوشی است و نشان دهنده یکسان بودن فاز اصلی در نمونه و مرجع است.

برای اثبات بار شدن فاز KNiFC بر زئولیت طیف XRD نمونه CFC تهیه شد که نتایج آن در جدول ۴ آمده‌اند. مقایسه این نتایج با طیفهای مرجع KNiFC، حاکی از وجود KNiFC روی کلینوپتیلولیت است.

جدول ۳ اطلاعات حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس برای زئولیت سمنان و مرجع.

درصد خطای نسبی	I/I ₀ در مرجع	d-space نمونه مرجع [۸]	I/I ₀ در نمونه	d-space نمونه
٪۰٫۲	٪۱۰۰	۸٫۹۵۵	٪۱۰۰	۸٫۹۳
٪۰٫۲۵	٪۶۵	۳٫۹۷	٪۹۳	۳٫۹۶
٪۰٫۴	٪۹۱	۲٫۹۷	٪۸۲	۲٫۹۴
٪۰٫۲	٪۴۰	۷٫۹۱۰	٪۴۲	۷٫۸۹
٪۰٫۰۲	٪۳۲	۳٫۴۲۱	٪۳۲	۳٫۴۲
٪۰	٪۲۷	۳٫۱۷۰	٪۳۳	۳٫۱۷
			٪۲۵٫۷	۲٫۸۰
			٪۱۹٫۸	۵٫۱۲
			٪۱۵٫۵	۳٫۵۵
			٪۱۵٫۴	۵٫۲۳
			٪۱۴٫۳	۶٫۷۷
			٪۱۲٫۵	۲٫۷۰

جدول ۴ اطلاعات حاصل از الگوی پراش اشعه ایکس CFC.

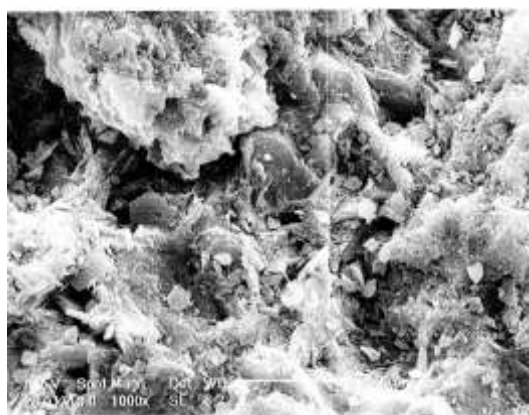
CFC نمونه d-space	I/I ₀
۸٫۹۳	٪۱۰۰
۳٫۹۶	٪۹۳
۳٫۵۳	٪۳۵
۲٫۹۴	٪۸۲
۵٫۰۸	٪۲۳
۲٫۵۴	٪۱۵
۷٫۸۹	٪۴۲
۳٫۴۲	٪۳۲
۳٫۱۷	٪۳۳
۵٫۱۲	٪۱۹٫۸
۳٫۵۵	٪۱۵٫۵
۵٫۲۳	٪۱۵٫۴
۶٫۷۷	٪۱۴٫۳
۲٫۷۰	٪۱۲٫۵

نتایج روش IR

در طیف IR کلینوپتیلولیت قله‌های موجود در ناحیه 1640 cm^{-1} و 3500 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی و خمشی گروه OH موجود در مولکولهای آب، و قله‌های موجود در ناحیه 200 cm^{-1} تا 1400 cm^{-1} مربوط به پیوندهای فلز-اکسیژن موجود در ساختار زئولیت است. در شکل ۳ طیف زئولیت مورد استفاده و طیف کلینوپتیلولیت مرجع [۷] آورده شده است که نتیجه حاکی از یکسان بودن این دو فاز و کلینوپتیلولیت بودن فاز مورد مطالعه است. اثبات وجود کمپلکس KNiFC روی کلینوپتیلولیت (CFC):

نتایج حاصل از روش SEM

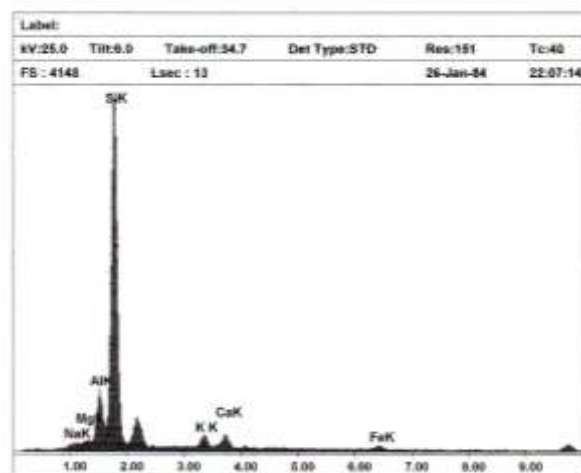
بررسی تصاویر میکروسکوپی تهیه شده از زئولیت، پیش و پس از بار کردن کمپلکس، نشان دهنده قرار گرفتن بلورهای ریز و با شکلهای کروی/مکعبی بر سطح زئولیت است. این دو عکس در تصاویر ۴ و ۵ ارائه شده‌اند.



شکل ۳ تصویر SEM نمونه کلینوپتیلولیت.



شکل ۴ تصویر SEM نمونه زئولیت بار شده، CFC.



شکل ۵ طیف EDS نمونه کلینوپتیلولیت.

بررسی از طریق طیف EDS

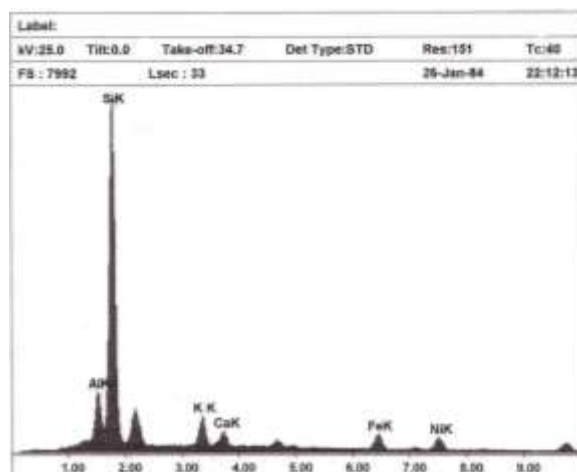
در این بررسی طیف EDS مربوط به نمونه کلینوپتیلولیت اولیه و طیف مربوط به CFC در شکلهای ۶ و ۷ آورده شده‌اند این نتایج نشان از عدم وجود نیکل در کلینوپتیلولیت اولیه و وجود این عنصر در CFC است. همچنین در CFC مقدار آهن موجود نسبت به مقدار اولیه آن در کلینوپتیلولیت افزایش نشان می‌دهد.

اثبات وجود گروه سیانید (CN⁻) در CFC به کمک طیف IR

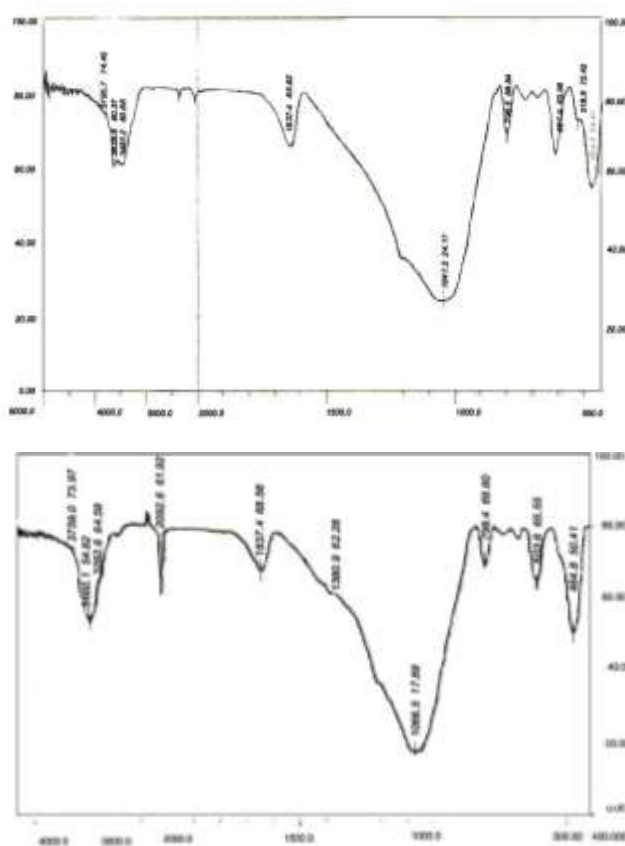
گروه سیانید همواره در طیف IR در ناحیه‌ای در حدود 2100 cm^{-1} است. با توجه به طیف گرفته شده از CFC که در شکل ۷ آمده است، وجود قله مربوط به سیانید در این ناحیه نشان داده شده است ولی طیف مربوط به کلینوپتیلولیت که قبلاً در شکل ۴ آورده شده بود فاقد این قله است و می‌توان وجود کمپلکس فروسیانید را بر روی زئولیت نتیجه‌گیری کرد.

مقایسه جذب سزیم به وسیله کلینوپتیلولیت و CFC

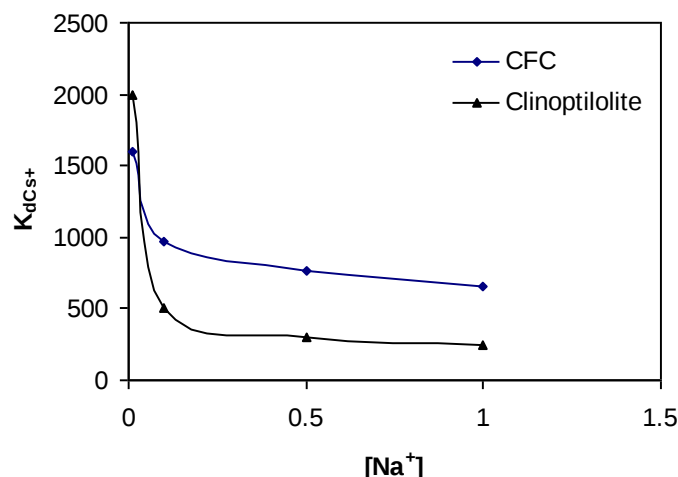
میزان جذب سزیم در غلظتهای ۰/۱، ۰/۱، ۰/۵، و ۱ مولار یون سدیم اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که حضور یون سدیم تاثیر منفی کمتری بر جذب به وسیله CFC نسبت به کلینوپتیلولیت دارد، که در شکل ۸ نشان داده شد. K_d ضریب توزیع گونه در دو فاز جامد و مایع است. همچنین آزمایشات تکمیلی دیگری در این راستا انجام گرفت که در مرجع ۹ ارائه شده است.



شکل ۶ طیف EDS نمونه CFC.



شکل ۷ طیف IR نمونه کینوپتیلولیت (بالا) و CFC (پایین).



شکل ۸. مقایسه میزان جذب سزیم توسط کلینوپتیلولیت و CFC در حضور Na^+ .

جمع‌بندی

در این کار تحقیقاتی نخست کمپلکس KNiFC سنتز شد و با روشهای SEM و XRD شناسایی شد و نتایج حاصل از این روشها سنتز این کمپلکس را تایید کرد. سپس نمونه زئولیت‌های منطقه سمنان با روشهای مذکور شناسایی شد که نتایج آن حاکی از وجود درصد عمده کلینوپتیلولیت در این نمونه‌ها بود. در ادامه سنتز کامپوزیت حاصل از بارگذاری کمپلکس KNiFC روی زئولیت طبیعی با موفقیت انجام پذیرفت. نتایج بررسی‌های دستگاهی تایید کننده این سنتز بود. CFC برای جذب سزیم در محیطهای حاوی یون سدیم نسبت به کلینوپتیلولیت کارایی بهتری را نشان داد.

مراجع

[1] Elizondo N. V., Ballestros E., Kharisov B. I., "Cleaning of liquid radioactive wastes using natural zeolites", Applied Radiation and Isotopes, 52 (2000) 27-30.

[۲] ذاکری حسن، "بررسی برداشت‌گزینشی سزیم و استرانسیم رادیواکتیو از پسمانهای رادیواکتیو توسط زئولیت‌های باردار شده با KNiFC "، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران (۱۳۸۳)

[3] Mimura H., Kimura M., "Physicochemical properties of potassium nickel hexacyanoferrate (II)- loaded Chabazite", J. Nuc. Sci. Technol, 35(5) (1998) 392-395.

[4] Mimura H., "Selective removal of cesium from highly concentrated sodium nitrate neutral solutions by potassium nickel hexacyanoferrate(II)-loaded silica gels", Solvent Extraction and Ion Exchange, 17(2) (1999) 403-417.

[5] Wilson M. J., "Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods", Chapman & Hall Publication (1994).

[6] Powder Diffraction File, publication SMA-27, published by the JCOPS, USA (1977).

[۷] کاظمیان حسین، "آمایش پسابهای مایع حاصل از محصولات شکافت عاری شده از $I-131$ و $Mo-99$ به وسیله زئولیت‌های طبیعی ایران"، دانشگاه اصفهان، سازمان انرژی اتمی ایران (۱۳۷۸) پایان نامه دوره دکتری.

[8] Kazemian H., Rajec P., Macasek F., Orechovska Kufcakova J., "Investigation of lead removal from wastewater by Iranian natural zeolites using radioanalytical methods", proceeding of 13th International Zeolite Conference, July 8-13, (2001), Montpellier, France

[9] Kazemian H., Zakeri H., Rabbani M. S., "Cs and Sr removal from solution using potassium nickel hexacyanoferrate impregnated zeolites", J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 268 No. 2 (2006).