



اندازه‌گیری هم‌زمان ناخالصی‌های Mo، As، Th و K در بافت اورانیم استخراج شده، با استفاده از طیف‌سنجی نشر نوری - پلاسمای جفت شده‌ی القایی

جواد یزدانی^{۱*}، حسین رستمی‌زاده^۱، محمدرضا رضوانیان‌زاده^۲، سیدعباس رحیمی^۱، حسین شاهمیر برزکی^۱، رسول سیاری^۱، مسعود آقاحسینی^۱، علی سوری^۱

۱. شرکت سوخت رآکتورهای هسته‌ای، صندوق پستی: ۴۳۵۵۱-۱۴۳۷۶، اصفهان - ایران

۲. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: جای‌گزینی چهار روش تجزیه‌ی مجزا، وقت‌گیر و پرهزینه‌ی استاندارد ASTM برای تعیین مقدار عناصر Mo، As، Th و K در نمونه‌های دارای بافت اورانیم با یک روش کارآمد جدید مورد بررسی قرار گرفت. مزیت‌های اصلی این روش، حذف کمبودهای مذکور با حفظ دقت و صحت نتایج مورد نظر صنایع هسته‌ای و مشخصات فنی مواد است. در روش جدید، بافت اورانیم مزاحم از طریق استخراج با مخلوط یک به یک تری (۲- اتیل هگزیل) فسفات (TEHP) - هپتان نرمال حذف شد. عناصر مورد نظر به طور هم‌زمان و با استفاده از تکنیک نشر نوری - پلاسمای جفت شده‌ی القایی اندازه‌گیری شدند. عامل‌های مؤثر بر بازدهی استخراج، pH، مقدار اورانیم و دما بررسی شدند. گستره‌ی دینامیکی منحنی مقیاس‌بندی در محدوده‌ی غلظتی ۱۰-۵۰۰ میکروگرم بر گرم اورانیم خطی است ($R^2 > 0.999$). برای عناصر Mo، As، Th و K حد تشخیص‌های روش (MDLs)، به ترتیب، برابر با ۰/۵۱، ۰/۶۶، ۱/۱ و ۰/۵۱ میکروگرم بر گرم اورانیم حاصل شد. مقدار پارامتر E_n برای تمام عناصر کم‌تر از ۰/۲۶ به دست آمد. دقت و صحت تجزیه‌ای نتایج حاصل در دو سطح غلظت متفاوت محاسبه و با نتایج حاصل از روش‌های استاندارد مقایسه شد که نشان از تأیید روش داشت. کاهش زمان کلی انجام تجزیه از حدود ۲۴ ساعت به کم‌تر از ۲ ساعت، کاهش چشمگیر هزینه‌های دستگاهی و مصرفی مواد از جمله خصوصیات کاربردی - صنعتی این روش جدید است.

کلیدواژه‌ها: اندازه‌گیری هم‌زمان، بافت اورانیم، ناخالصی، استخراج، طیف‌سنجی نشر نوری - پلاسمای جفت شده‌ی القایی

Simultaneous Determination of Mo, As, Th and K Impurities in Extracted Uranium Matrix, by ICP-OES

J. Yazdani^{1*}, H. Rostamizadeh¹, M.R. Rezvanianzadeh², S.A. Rahimi¹, H. Shahmir Barzoki¹, R. Sayyari¹, M. Aaghahoseini¹, A. Souri¹

1. Nuclear Reactors Fuels Company, P.O.Box: 14376-43551, Isfahan - Iran

2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

Abstract: Replacement of four individual, time-consuming and expensive ASTM standard methods for determination of Mo, As, Th and K in samples having uranium matrix with one new proficient method is considered. The main advantages of this method are overcoming the mentioned shortages and preserving the precision and accuracy of the analysis results for the desired technical specification of materials and nuclear industries. In the new method, the interfering uranium matrix was removed by extraction with a mixture of tri (2- ethylhexyl) phosphate (TEHP): n-Heptane. The elements were determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) simultaneously. The effective parameters on the extraction including: pH, the remained uranium and temperature were studied. The dynamic range of calibration curve related to the element type was linear ($R^2 > 0.999$) at 10-500 $\mu\text{g/g U}$. The method detection limits (MDL) of 0.51, 0.66, 1.1 and 0.55 $\mu\text{g/g U}$ were obtained for Mo, As, Th and K, respectively. The obtained quantity of E_n for all elements was less than 0.26. The analytical precision and bias of current method at two different concentration levels were determined and compared with the available standard methods denoting an evidence of the method verification. The decreased analysis of time duration from ~24 hr to <2 hr and the remarkably reduced instrumental and material charges are some of the joined industrial and applied properties of the present method.

Keywords: Simultaneous Determination, Uranium Matrix, Impurity, Extraction, ICP-OES

*email: jyani1400@hotmail.com



۱. مقدمه

مقدار مجاز این عنصرها در بافت‌های تحت بررسی در مراجع [۸]، ۹، ۱۰] نشان داده شده است. کاهش زمان تجزیه از ۲۴ نفر ساعت به ۲ نفر ساعت علاوه بر کاهش چشمگیر هزینه‌های دستگاهی و مصرفی مواد از جمله خصوصیات کاربردی روش جدید است.

در روش مورد بحث، با توجه به الگوی استخراج عناصر مورد نظر نسبت به اورانیم، دما و pH استخراج اورانیم از گونه‌های موجود با استخراج‌کننده TEHP-Heptane نیز مدنظر قرار گرفته است (شکل ۱).

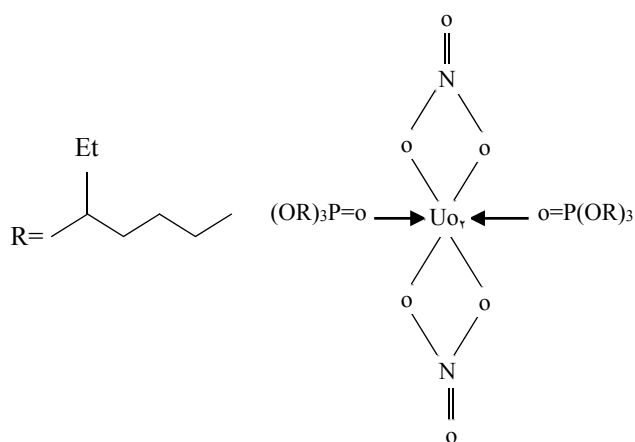
۲. بخش تجربی

۲.۱ مواد شیمیایی

نیتریک اسید غلیظ (۱/۴۲ sp.gr)، تری (۲-اتیل هگزیل) فسفات (TEHP)، هپتان نرمال، اورانیل نترات ۶ آبه (UNH) و آمونیم فلورید تهیه شده از شرکت مرک استفاده شد. از آب فوق خالص برای تهیه تمام نمونه‌ها و محلول‌های استاندارد استفاده شد.

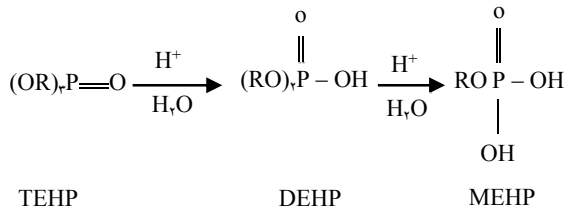
۲.۲ دستگاه‌ها

برای اندازه‌گیری غلظت عنصرهای مورد نظر از طیف‌سنجی نشر نوری- پلاسما جفت شونده القایی (ICP-OES) استفاده شد. متغیرهای عملیاتی دستگاه مورد استفاده در جدول ۱ فهرست شده است. از سیستم ورودی مقاوم در برابر اسید HF شامل مهپاش جریان متقاطع^(۳) و محفظه‌ی پاشش چرخانه‌ای^(۴) برای افزایش بازده بهره گرفته شد.



شکل ۱. استخراج U(VI) توسط TEHP.

نیاز به تجزیه‌ی سریع و در عین حال دقیق و درست نمونه‌های صنعتی و پژوهشی به ویژه نمونه‌های مربوط به صنایع هسته‌ای امری بدیهی و حیاتی است. استفاده از روش‌های استاندارد^(۱) (ASTM) موجود، علاوه بر افزایش سطح اطمینان از صحت نتایج، باعث افزایش میزان اعتبار روش نیز می‌شود. آنچه در تجزیه‌ی نمونه‌های محصولات متنوع اورانیم شامل UO_2F_2 ، U_3O_8 ، UNH، پودر و قرص UO_2 و پس‌آب‌های حاوی اورانیم مشاهده می‌شود، وجود دستورالعمل‌های متعدد تجزیه‌ی عناصر مختلف به عنوان ناخالصی است که تجزیه‌ی کامل هر نمونه را که گاه نیازمند چندین دستگاه، کارشناس و صرف زمان طولانی و هم‌چنین مصرف مقادیر قابل توجهی مواد شیمیایی می‌کند. به عنوان مثال، برای تجزیه‌ی یک نمونه‌ی U_3O_8 به ۵ روش تجزیه‌ی استاندارد و چهار دستگاه تجزیه‌ای نیاز است. در این بین، عنصر Th، به خاطر ماهیت خاص خود در بافت دارای ۲g/L از گونه‌ی اورانیم با دستگاه ICP-MS تعیین مقدار می‌شود [۱]. عنصر As با دستگاه جذب اتمی - کوره‌ی گرافیتی (GF-AAS) یا روش تولید هیدرید (HG-AAS) [۲] و عنصر K با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای (Flame-AAS) [۳]، اندازه‌گیری می‌شوند که هر یک روشی مجزا و بسیار زمان‌بر هستند. عنصر Mo نیز با دستگاه نشر نوری و به کمک استخراج‌کننده‌ی n-فیل بنزو هیدروکسامیک اسید^(۲) (BPHA) [۴، ۵] (برای جداسازی عناصر مورد نظر از بافت اورانیم) و عنصرهایی چون Ca، Al، Fe با دستگاه نشر نوری و با استفاده از استخراج‌کننده‌ی تری (۲-اتیل هگزیل) فسفات (TEHP-Heptane) (شکل ۱) [۵، ۶، ۷] (برای جداسازی اورانیم بافت از عناصر مورد نظر) تعیین مقدار می‌شوند. این روش‌های اندازه‌گیری، علاوه بر دارا بودن مراحل پیش آماده‌سازی نمونه‌ی مجزا، هر کدام نیازمند صرف زمان و هزینه‌ی مجزا نیز هستند. با توجه به کاستی‌های ذکر شده، روش جدید برای یکپارچه کردن روش‌های مجزا و رفع این کمبودها و همچنین حفظ دقت و صحت تجزیه‌ای مطلوب مواد هسته‌ای، به کار گرفته شد. از آنجایی که عنصر اورانیم موجود منجر به مزاحمت‌های نشری می‌شود. پس از جداسازی بافت اورانیم، ناخالصی‌های عنصری مورد نظر اندازه‌گیری می‌شوند.



شکل ۲. تبدیل TEHP به مواد دیگر در اثر کهنه شدن.

درپوش به مدت ۱۰ دقیقه تا ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد حرارت داده شده و پس از انحلال در دمای محیط خنک شدند. پس از افزایش ۱۰ml آب، نمونه‌های حل شده به قیف‌های جداکننده‌ی تفلونی حاوی ۵۰ml محلول یک به یک تری (۲- اتیل هگزیل) فسفات و هپتان خالص‌سازی شده، منتقل شدند. جدار بشر با ۱ تا ۲ml اسید نیتریک ۴M شسته و به قیف اضافه شد. قیف را به مدت ۲ دقیقه تکان داده و پس از صرف زمان مناسب برای جدا شدن دو فاز، فاز آلی محتوی اورانیم دور ریخته شده و استخراج بر روی فاز آبی با دو حجم ۵۰ml دیگر از مخلوط استخراج‌کننده تکرار شد. فاز آبی باقی مانده که شامل ناخالصی‌های مورد نظر بود به بالن‌های پلی‌اتیلنی ۵۰ml منتقل و با آب به حجم رسید (در صورتی که مقدار یون فلورید در نمونه زیاد می‌بود تعداد مراحل استخراج یا زمان آن افزایش می‌یافت).

نمونه‌های مرجع تقویت شده

به منظور بررسی صحت و دقت روش، در دو سطح غلظت یکی ۱۰، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میکروگرم بر گرم اورانیم و دیگری ۱۰۰، ۲۵، ۱۰۰، ۲۰۰ میکروگرم بر گرم اورانیم، به ترتیب، برای عناصر Th، Mo، As و K کار شد. ماده‌های مورد تجزیه در هر کدام از دو سطح غلظت، به چهار نمونه‌ی شاهد در قبل از انحلال اضافه و مطابق روش پیش گفته عمل شد.

نمونه‌های شاهد و UNH

تمام مواد شیمیایی موجود برای آماده‌سازی هر نمونه به عنوان شاهد واکنش گر^(۵) به روش فوق آماده شد. از نمونه‌ی پودر UNH به منظور تأیید روش آماده‌سازی و بازده استخراج استفاده شد.

جدول ۱. متغیرهای عملیاتی دستگاه پلاسمای جفت شده‌ی القایی مورد استفاده در اندازه‌گیری عنصرهای مورد نظر

متغیر عملیاتی	مقدار
پلاسما یا خنک‌کننده: ۱۵ L/min	
شار جریان گاز آرگون	کمکی: ۰,۲ L/min
توان بسامد رادیویی (RF)	مهپاشی: ۰,۸ L/min
شیوه‌ی خوانش نثر	۱۳۰۰W
زمان جمع‌آوری	محوری
مهپاش	۵-۱ ثانیه خودکار
پمپ پریستالتیک	جریان متقاطع
	سرعت مکش محلول ۱/۱ میلی‌لیتر بر دقیقه

۳.۲ روش کار

۱.۳.۲ ساخت محلول‌های استاندارد

محلول‌های استاندارد بسته به نوع عنصر در محدوده‌ی غلظتی ۰,۴ تا ۲۰ppm (معادل ۱۰ تا ۵۰۰ میکروگرم بر گرم اورانیم) و در محیط نیتریک اسید ۴M ساخته شدند.

۲.۳.۲ تهیه‌ی محلول استخراج‌کننده

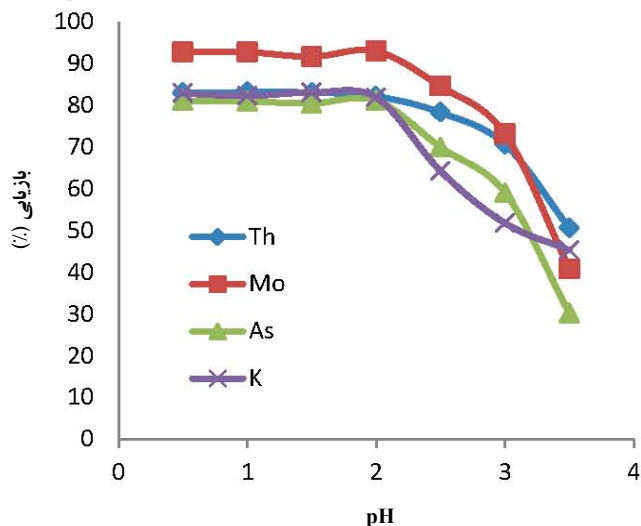
مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از مخلوط یک به یک تری (۲- اتیل هگزیل) فسفات و هپتان درست قبل از استخراج آماده شد. برای این منظور، در داخل قیف جداکننده، ۲۵ میلی‌لیتر از تری (۲- اتیل هگزیل) فسفات با ۲۵ میلی‌لیتر از هپتان، رقیق شده و پس از افزایش ۷۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۸ مولار، به مدت ۲ دقیقه تکان داده شد. فاز آبی دور ریخته شده و فاز آلی بلافاصله به عنوان استخراج‌کننده استفاده شد. نیتریک اسید برای رفع ناخالصی احتمالی و فعال‌سازی مخلوط استفاده شد. کهنه شدن آن همراه با تبدیل به محصولات دیگر، کارآیی آن را کاهش می‌دهد (شکل ۲).

۳.۳.۲ آماده‌سازی نمونه‌های مرجع U_3O_8 ، مرجع تقویت شده، شاهد و UNH

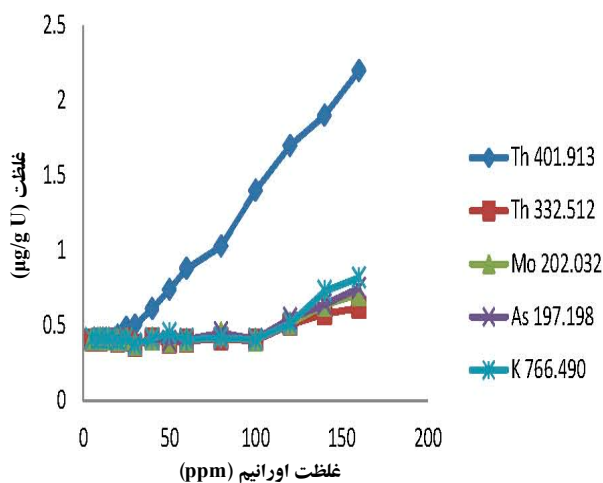
UNH

نمونه‌های مرجع

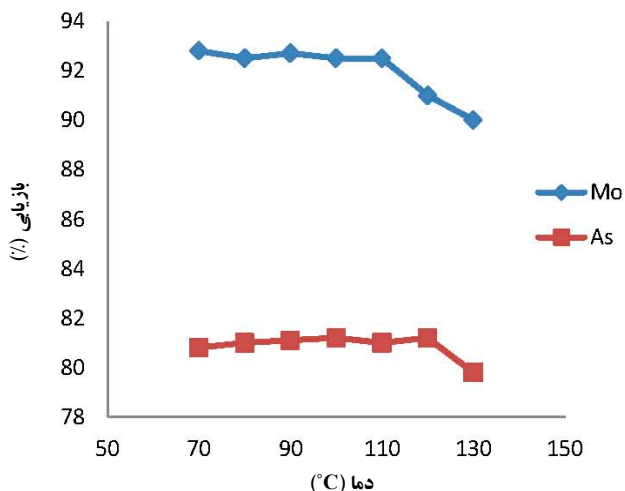
سه نمونه‌ی ۰,۰۱±۰,۰۱۰۴ گرمی U_3O_8 بسیار خالص به صورت جداگانه در بشرهای تفلونی ۱۰۰ میلی‌لیتری وزن شدند. به هر کدام از بشرها، ۱۰ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ و ۳ میلی‌لیتر محلول ۱٪ NH_4F (وزنی - حجمی) اضافه شد. پس از قرار دادن



شکل ۳. تأثیر pH بر بازده استخراج عناصر Th، Mo، As و K.



شکل ۴. تأثیر مقدار U باقی‌مانده بر استخراج.



شکل ۵. تأثیر دما بر بازده استخراج عناصر Mo و As.

۳. یافته‌ها و بحث

۳.۱. تأثیر pH بر بازدهی استخراج

شکل ۳ نشان‌دهنده‌ی نتایج تأثیر pH بر بازدهی استخراج است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در pHهای بالای ۲/۵ بازدهی استخراج کاهش یافت که به نظر می‌رسد به دلیل هم‌رسوبی احتمالی عناصر مورد نظر، هم‌زمان با رسوب اورانیم است.

۳.۲. تأثیر مقدار اورانیم باقی‌مانده بر استخراج (مزااحت طیفی)

همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، غلظت عناصر Mo، As، Th و K (در طول موج ۳۳۲،۵۱۲ nm)، حتی در حضور ۱۱۰ ppm از اورانیم تغییر نکرده است اما برای عنصر Th (در طول موج ۴۰۱،۹۱۳ nm) در غلظت بالاتر از ۳۲ ppm اورانیم، شروع خطای مثبت مشاهده می‌شود که این حالت به دلیل مزااحت طیفی اورانیم در این طول موج است و برای رفع مزااحت احتمالی حتی در این طول موج، استخراج، برای کاهش مقدار اورانیم باید ادامه یابد (برای مثال یک مرحله استخراج اضافی می‌تواند کافی باشد).

۳.۳. تأثیر دما بر بازده استخراج

از آن جایی‌که عنصر Mo می‌تواند با یون F^- تشکیل مولیبدن فلورید فرار بدهد و نیز به دلیل ماهیت فرار As [۱۱]، اثر دما بر بازدهی استخراج عناصر تحت مطالعه، بررسی شد. نتایج به دست آمده برای عنصرهای Mo و As در شکل ۵ نشان داده شده است. چون افزایش دما تأثیر خاصی بر بازده استخراج عنصرهای Th و K نداشت، نتایج مربوطه نشان داده نشده است.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، دمای $100^\circ C$ ، دمای بهینه برای حرارت دادن نمونه به منظور انحلال آن است. کاهش جزئی بازده استخراج در بالاتر از $130^\circ C$ ، احتمالاً به دلیل حذف گونه‌های Mo، As از محیط است. بررسی‌های بیشتر نشان داد که اثر دما بر کاهش بازده استخراج عنصر Mo، تنها زمانی می‌تواند مشاهده شود که در محیط یون فلئوئور حضور داشته باشد. این اثر فقط در مورد بافت UO_2F_2 مشاهده شد و برای بقیه بافت‌ها مشاهده نشد.

۲.۶.۳ پارامتر E_n

با توجه به ویژگی ساختگی نمونه‌های تقویت شده، به جای استفاده از نمونه‌های مرجع، پارامتر E_n [۱۲، ۱۳] مورد بررسی قرار گرفت

$$E_n = \frac{|\bar{x}_{\text{samp}} - \mu_{\text{ref}}|}{(U_{\text{samp}}^2 + U_{\text{ref}}^2)}$$

که در آن، \bar{x}_{samp} غلظت میانگین نتایج ضرب در عکس بازده استخراج برحسب میکروگرم بر گرم اورانیم، μ_{ref} غلظت (برحسب میکروگرم بر گرم اورانیم) ماده‌ی مورد تجزیه‌ی تقویت شده، U_{samp} نایقینی بسط یافته‌ی فرایند تجزیه‌ی نمونه، U_{ref} نایقینی بسط یافته‌ی فرایند ساخت نمونه‌های تقویت شده است.

با توجه به این که برای تمامی عنصرها در هر ۲ سطح غلظت (C_1, C_2)، مقدار پارامتر E_n کم‌تر از عدد یک است، این روش مورد تأیید قرار گرفت (جدول ۳).

۳.۶.۳ نتایج روش‌های استاندارد

در جدول ۴ داده‌های آماری موجود مربوط به تجزیه‌ی عنصرهای مورد نظر با روش‌های استاندارد ASTM نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای عنصرهای قابل مقایسه‌ی Mo و As در نزدیک‌ترین سطح غلظت، اختلاف کم‌تر از ۰.۰۲ و ۵٪ در مقادیر خطای نسبی مشاهده شد.

جدول ۲. اختلاف در بازده استخراج برای انواع بافت‌ها نسبت به بافت U_2O_8 (برحسب درصد) در سطح غلظت یک که برای عناصر Mo، As، Th و K به ترتیب برابر ۱۰، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میکروگرم بر گرم اورانیم است

	UO ₂ قرص	UO ₂ پودر	UO ₂ F ₂	UNH	
Th	+۰.۱۸	+۰.۰۶	+۰.۶۱	-۰.۵	
Mo	-۰.۲۲	+۰.۱۲	-۰.۷۲	+۰.۲۴	
As	+۰.۱۴	+۰.۳۷	+۰.۵۸	+۰.۷۱	
K	+۰.۲۲	-۰.۱	+۰.۴۲	+۰.۳	

۴.۲ تأثیر نوع بافت بر بازده استخراج

در جدول ۲، اختلاف در بازدهی استخراج برای بافت‌های U_2O_8 ، UNH، UO_2F_2 و پودر و قرص UO_2 نسبت به بافت U_2O_8 برحسب درصد نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در سطح یک غلظت، تفاوت معنی‌داری بین بافت‌ها وجود ندارد. پایین بودن مقدار اختلاف و نیز نامنظم بودن خطاهای مشاهده شده، گویای این است که این روش برای کلیه بافت‌های اورانیمی قابل استفاده است. تنها در مورد عنصر As خطای مثبت دارای روند است که البته مقدار آن ناچیز است.

۵.۳ دقت

مقادیر انحراف معیار و انحراف معیار نسبی (RSD) تعیین شده برای هر ۲ سطح غلظت در جدول ۳ داده شده است. برای سطح یک غلظت، تعداد ۴ نمونه توسط ۲ آزمایش گری یک روز و برای سطح ۲ غلظت، تعداد ۳ نمونه توسط یک آزمایش گری در دو روز، آماده و تجزیه شدند. این نتایج حاکی از تکرارپذیری شرایط آماده‌سازی نمونه و تجزیه‌ی دستگاهی است.

۶.۳ صحت

به دلیل عدم در اختیار داشتن ماده‌ی مرجع با غلظت تأیید شده برای این عناصر، محاسبه‌ی خطای مطلق و نسبی امکان‌پذیر نبود. در چنین مواردی، استفاده از پارامتر E_n ، بررسی بازده استخراج و مقایسه با نتایج موجود به دست آمده از روش‌های استاندارد مدنظر قرار گرفت؛ مقدار مطلوب E_n کم‌تر از ۱ است.

۱.۶.۳ بررسی بازدهی استخراج

در جدول ۳ بازده استخراج برای هر ۲ سطح غلظت داده شده است. از آن‌جا که هیچ نمونه‌ی استاندارد تحت استخراج قرار نگرفته است، این جدول فاقد این گونه نتایج مقایسه‌ای است. با توجه به مقادیر مجاز عنصرهای موجود و مشخصات فنی آن‌ها، این نتایج گویای این است که، روش ارایه شده، برای تجزیه‌ی هم‌زمان و ساده‌ی این ناخالصی‌ها در بافت‌های اورانیمی معرفی شده، کاملاً مفید است.

جدول ۳. مقادیر انحراف معیار (SD)، انحراف معیار نسبی (RSD)، بازده استخراج (R%) و E_n در دو سطح ۱ و ۲ غلظت ($n_1=3$ و $n_2=4$)

$E_{n,2}$	$E_{n,1}$	R_2 (%)	R_1 (%)	RSD ₂ %	SD ₂	RSD ₁ %	SD ₁	C_2 Found	C_1 Found	C_2 Added	C_1 Added	λ (nm)	
۰.۲۳	۰.۲۵	۸۴.۲	۸۳.۱	۳.۳۱	۲.۵۴	۰.۷۷	۰.۰۵۸	۸۴.۲	۸۳.۱	۱۰۰	۱۰	۳۳۲.۵۱۲	Th
۰.۱۲	۰.۱۸	۹۲.۸	۹۴.۵	۲.۲۲	۱.۳۸	۰.۶۲	۰.۰۴۸	۲۳.۲	۹.۴۵	۲۵	۱۰	۲۰۲.۰۳۰۲	Mo
۰.۱	۰.۰۶	۸۰.۹	۸۱.۲	۱.۱۷	۰.۷۳	۱.۶۷	۰.۳۲۴	۸۰.۹	۲۰.۳	۱۰۰	۲۵	۱۹۷.۱۹۸	As
۰.۰۶	۰.۰۴	۸۳.۲	۸۲.۹	۱.۴۲	۲.۶۱	۲.۷۴	۱.۰۲	۱۶۶.۴	۴۱.۵	۲۰۰	۵۰	۷۶۶.۴۹۰	K



جدول ۴. مقایسه ی نتایج روش مورد بحث با روش های استاندارد ASTM

روش مورد بحث				روش ASTM				
تعداد	خطای نسبی	غلظت اندازه گیری شده	غلظت مرجع	تعداد	خطای نسبی	غلظت اندازه گیری شده	غلظت مرجع	
اندازه گیری	تخمینی	(µg/g U)	(µg/g U)	اندازه گیری	تخمینی	(µg/g U)	(µg/g U)	
۴	-۰٫۰۶	۴۶٫۸	۵۰	۱	-۰٫۰۴	۴۸	۵۰	Mo
۴	-۱۳	۸۷۰	۱۰	۴	-۰٫۱۷	۲۵	۳۰	K ^۱
۴	-۱۹٫۸	۴۰٫۱	۵۰	۳	-۰٫۱۳	۸٫۷	۱۰	Th ^۱
-	-	-	-	۳۱	+۱۵	۰٫۱۱۵	۰٫۱	As ^۲ (روش A)
۴	-۱۰	۴٫۵۰	۵	۲۰	-۴٫۳	۱٫۹۰۹	۱٫۹۹۵	As ^۲ (روش B)

۱. برای این عنصرها داده های استاندارد وجود ندارد، مقادیر غلظت لحاظ شده برای عنصرهای Th و K، به ترتیب، از راه اندازه گیری با دستگاه ICP-MS و Flame-AAS در آزمایشگاه شرکت سوره به دست آمده اند.

۲. اندازه گیری به روش تولید هیدرید؛

۳. اندازه گیری با استفاده از کوره ی گرافیتی.

۲.۳ تعیین نایقینی نتایج

در جدول ۵ نایقینی بسط یافته ی [۱۴، ۱۵] محاسبه شده ی غلظت بر اساس نایقینی های موجود در منحنی مقیاس بندی، تکرار پذیری نتایج، ساخت استانداردهای ساختگی، توزین، به حجم رساندن و محاسبه ی درصد اورانیم در بافت U₃O₈ نشان داده شده است. این داده ها از رابطه ی نایقینی بسط یافته به دست آمده اند

$$U_{\text{conc}} = 2 \times \text{Conc} \sqrt{\left(\frac{u(\text{conc})}{\text{conc}}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(U)}{U}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2}$$

که در آن، $u(V)$ و V ، به ترتیب، نایقینی حاصل از بالن ۵۰ ml و حجم آن، $u(U)$ و U ، به ترتیب، نایقینی حاصل از تعیین درصد اورانیم به روش عیارسنجی و نتیجه ی آن (۴۷٫۱)، $u(W)$ و W ، به ترتیب، نایقینی وزن نمونه و مقدار آن، $u(\text{Conc})$ و Conc ، به ترتیب، نایقینی غلظت و مقدار آن است. نایقینی غلظت خود چنین به دست می آید

$$u(\text{conc}) = \sqrt{U_{\text{rep}}^2 + U_{\text{cal}}^2}$$

همان طور که مشاهده می شود مقادیر نایقینی های به دست آمده برای تمامی عنصرها در هر دو سطح غلظت و در محدوده ی منحنی مقیاس بندی ۵ تا ۱۰۰ میکروگرم بر گرم اورانیم کم تر از پایین ترین مقدار مجاز (۱۲٪) است.

۸.۳ داده های آماری (حد تشخیص و پارامترهای منحنی مقیاس بندی)

منحنی مقیاس بندی گونه ها در محدوده ی غلظتی ۰٫۲ تا ۴ppm (معادل ۵ تا ۱۰۰ میکروگرم بر گرم اورانیم) در شکل ۶ داده شده است و در شکل ۷ نیز منحنی مقیاس بندی برای عناصر Mo، K و As بزرگ نمایی شده است. همان طور که مشاهده می شود تفاوت در شیب منحنی مقیاس بندی نشان دهنده ی تفاوت در حساسیت این روش نسبت به نوع عنصر است. با وجود شیب کم برای عنصرهای K و As این دو عنصر به خوبی با این روش قابل اندازه گیری هستند. حد تشخیص روش دقیقاً مانند حد تشخیص متعارف (سه برابر انحراف معیار خوانش محلول شاهد تقسیم بر شیب منحنی مقیاس بندی مربوط به هر عنصر) محاسبه شد. با این تفاوت که حاوی تمام اطلاعات آماده سازی شامل استخراج، افزایش معرف ها (به نمونه ها و شاهد) و پارامترهای دستگاهی است. بر این اساس، مقدارهای حد تشخیص روش ^(۶) (MDLs) برای عنصرهای Mo، As، Th و K، به ترتیب، برابر با ۰٫۵۱، ۰٫۶۶، ۱٫۱ و ۰٫۵۱ میکروگرم بر گرم اورانیم به دست آمد، و مقدارهای حد کمی سازی ^(۷) (LOQ) که معادل با سه برابر حد تشخیص روش است، به ترتیب، ۱٫۷، ۳٫۲، ۲۰ و ۱۵ppb به دست آمد.

جدول ۵. مقادیر نایقینی بسط یافته در سطح های ۱ و ۲ غلظت

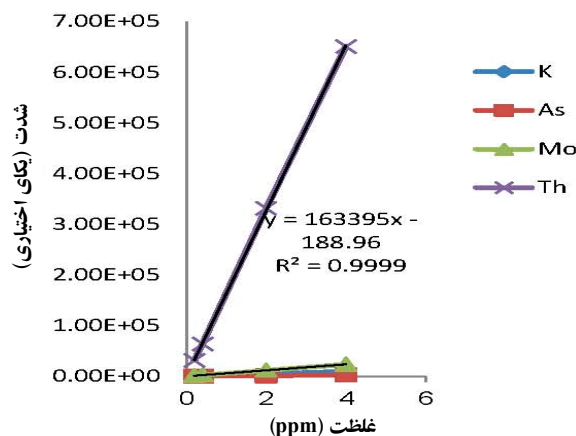
<۱٪	Ucons. _۲	L _۲ (µg/gU)	<۱٪ ^۱	Ucons. _۱	L _۱ (µg/gU)	
۵٫۹	۵۰	۸۴٫۲	۷٫۲	۰٫۶	۸٫۳۱	Th
۶٫۹	۱٫۶	۲۳٫۲	۴٫۲	۰٫۴۰	۹٫۴۵	Mo
۶٫۳	۵٫۱	۸۰٫۹	۴٫۴	۰٫۹	۲۰٫۳	As
۴٫۲	۷	۱۶۶	۷٫۰	۲٫۹	۴۱٫۴۵	K

۱. بر اساس Ref. ۱۳ مقادیر ۱۲ و ۲۵ و در بعضی از مواقع ۳۳٪ هم مجاز است.

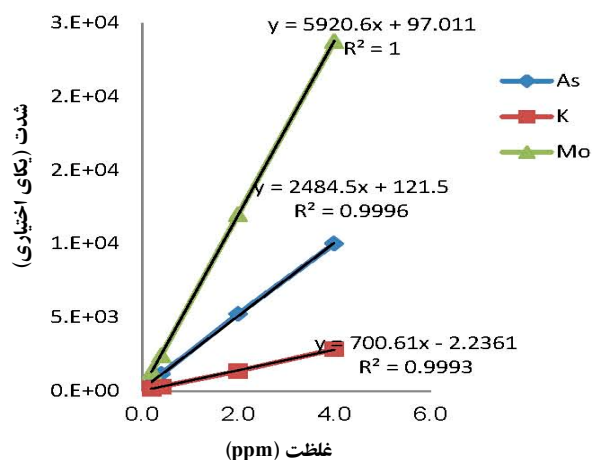


پی‌نوشت‌ها

۱. American Standard of Testing and Material (ASTM)
۲. N-Phenylbenzohydroxamic Acid (BPHA)
۳. Cross Flow Nebulizer
۴. Cyclonic Spray Chamber
۵. Reagent Blank
۶. Method Detection Limit (MDLs)
۷. Limit of Quantification (LOQ)



شکل ۶. منحنی مقیاس‌بندی در محدوده‌ی غلظتی ۵ تا ۱۰۰ میکروگرم بر گرم اورانیم.



شکل ۷. منحنی مقیاس‌بندی برای Mo، As و K.

۴. نتیجه‌گیری

بررسی داده‌های آماری دقت و صحت نتایج و مقایسه‌ی آن‌ها با روش‌های استاندارد، کارآیی بالای روش مورد بحث در اندازه‌گیری هم‌زمان ناخالصی‌های موردنظر در بافت‌های U_3O_8 ، پودر و قرص UO_2 ، UNH و انواع پس‌آب‌ها که دارای حد بالایی از این عنصرها [۸، ۹، ۱۰] هستند را نشان داد. تنها در مورد بافت UO_2F_2 که حدود ناخالصی مجاز As و Mo در آن، به ترتیب، ۳ و ۱/۴ میکروگرم بر گرم اورانیم است، در جایی که مقدار این عنصرها در محدوده‌ی ۲۰٪ مقدار حد مجاز قرار دارد، باید با احتیاط رفتار نمود.

ارزیابی‌های انجام شده در مورد متغیرهای مؤثر بر مرحله‌ی استخراج و آماده‌سازی نمونه، حاکی از آماده‌سازی یک‌جا، ساده و سریع آن نسبت به روش‌های استاندارد موجود و هم‌چنین حذف چندگانگی روش‌های اندازه‌گیری این عناصر است که منجر به کاهش چشمگیر زمان و هزینه (ی انسانی، دستگاهی و مواد شیمیایی) آن‌ها شد.



مرجع‌ها

1. Standard test method for Determination of Impurities in Nuclear Grade Uranium Compounds by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ASTM C1287.
2. Standard Test Methods for Arsenic in Uranium Hexafluoride, ASTM C1219.
3. Standard Test Methods for Chemical and Atomic Absorption Analysis of Uranium-Ore Concentrate, ASTM C1022.
4. M.A. Floyd, R.W. Morrow, R.B. Farrar, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy: the Determination of Trace Impurities in Uranium Hexafluoride, *Spectrochimica Acta*. 288 (1983) 303-308.
5. R.J. Muzik, O.A. Vita, Spectrographic Microdetermination of Refractory Elements in Uranium, *Anal. Chimica Acta*, 000 (1971) 331-340.
6. B.W. Short, H.S. Spring, R.I. Grant, Determination of Trace Impurities in Uranium Hexafluoride by Inductively Coupled Argon Plasma Spectrometer, GAT-T-3184, Goodyear Atomic Corporation, Portsmouth, OH (1983).
7. A Textbook of hydrometallurgy by: Fathi Habashi (1982).
8. Standard Specification for Uranium Ore Concentrate, ASTM C967.
9. Standard Specification for Sintered Uranium Dioxide Pellets, ASTM C776.
10. Standard Specification for Nuclear-Grade, Sinterable Uranium Dioxide Powder, ASTM C753.
11. Standard Specification for Uranium Hexafluoride for Enrichment, ASTM C787.
12. Asian Pacific laboratories accreditation cooperation PT 001 (APLAK).
13. International Standardization Organization (ISO) Guide 43-1.
14. Quantification Uncertainty in Analytical Measurement (QUAM).
15. EURACHEM/CITAC Guide CG4.