

بررسی اثر تداخل طیفی عناصر کلسیم و تیتانیوم در تعیین غلظت اورانیوم سنگ معدن گچین در شرایط بهینه دستگاه طیف‌سنج نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES)

هاچم بچاری، ایوب^(۱) - الهیاری زاده، قاسم^(۱)* - همدانی، علی^(۱) - علی ولی الهی، امیر^(۱)

۱- دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته‌ای، گروه چرخه سوخت

خلاصه:

اثرات تداخلی عناصر کلسیم و تیتانیوم بر اندازه‌گیری دقیق میزان اورانیوم موجود در سنگ معدن گچین بندرعباس با استفاده از طیف‌سنجی نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) بطور تجربی مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا شرایط بهینه دستگاه با بهینه‌سازی پارامترهای عملکردی دستگاه اعم از دبی جریان گاز نیولایزر و توان پلاسما بدست آمد. شدت خطوط طیفی و میزان برانگیختگی اتم‌ها شدیداً به این دو عامل وابسته هستند. نتایج آزمایش نشان می‌دهد، انتخاب خطوط طیفی مناسب در اندازه‌گیری سنگ معدن اورانیوم نقش به‌سازایی دارند. نتایج مطالعه تجربی حاضر نشان می‌دهد تداخل‌های طیفی عناصر کلسیم و تیتانیوم در تعیین غلظت اورانیوم سنگ معدن گچین با روش ICP-OES تأثیرگذار است. این نتایج نشان می‌دهد خطوط ۳۶۷,۰۰۷، ۳۸۵,۹۵۸ و ۴۰۹,۰۱۴ نانومتر کمترین تداخل طیفی با عنصر کلسیم و تیتانیوم را دارا هستند. و خط ۳۹۳,۲۰۲ بیشترین تداخل را با این دو عنصر دارا است.

کلمات کلیدی: اندازه‌گیری اورانیوم، تداخل طیفی، پلاسمای جفت شده القایی، سنگ معدن گچین

مقدمه:

اندازه‌گیری دقیق میزان اورانیوم موجود در سنگ معدن اورانیوم بدلیل نقش ویژه آن در صنعت هسته‌ای از اهمیت بسزایی برخوردار است. روش‌های مختلفی در جهت تعیین میزان عناصر مختلف از جمله اورانیوم در سنگ معدن بکار گرفته می‌شوند که بعنوان یکی از دقیق‌ترین روش‌ها می‌توان به روش طیف‌سنجی نوری با دستگاه طیف‌سنجی گسیل نوری با استفاده از پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) اشاره نمود. ICP-OES، همانطور که از نام آن پیدا است یک سیستم آنالیز عنصری است که از نوع طیف‌سنجی نشری^۱ بوده و اتم‌سازی^۲ در آن به کمک پلاسمای جفت شده القایی تولید شده توسط یک گاز بی‌اثر، عمدتاً آرگون، صورت می‌پذیرد. ICP-OES از قابلیت اندازه‌گیری

^۱ Emission
^۲ Atomization

۶۰ عنصر بطور همزمان برخوردار است، این ویژگی ICP-OES را به ابزاری قدرتمند در ردیابی و تجزیه عناصر مختلف تبدیل کرده است. پارامترهای مختلفی در روش اندازه‌گیری ICP-OES تاثیرگذارند، از آن جمله می‌توان به نوع روش هضم اسیدی، شرایط عملکردی دستگاه و اثرات ماتریسی تداخل طیفی ناخالصی‌ها و سایر عناصر اشاره کرد. از نظر اهمیت، شرایط عملکردی دستگاه ICP-OES و تداخلات طیفی دیگر عناصر موجود در سنگ معدن در اندازه‌گیری عناصر مختلف از جمله اورانیوم و بررسی سیگنال یا طیف خروجی و بالطبع درصد غلظت عنصر نقش مهمی دارد.

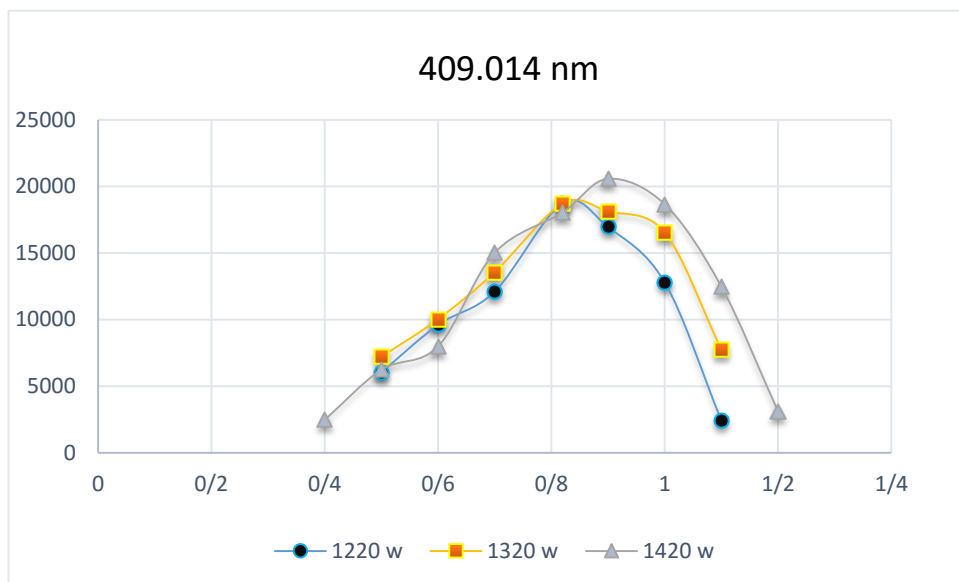
لذا بررسی اثرات تداخل طیفی عناصر مختلف در اندازه‌گیری میزان اورانیوم در سنگ معدن دارای اهمیت ویژه ای است. مطالعات فراوانی در زمینه اندازه‌گیری عناصر با استفاده از طیف سنجی ICP-OES صورت گرفته است که می‌توان به تحقیقات V. Sandroni و همکارانش در سال ۲۰۰۳ اشاره کرد. این گروه میزان عناصری چون کلسیم، منیزیم، آهن، منگنز، روی، کروم، کادمیوم، مس، سرب و وانادیوم در رسوبات معدنی با استفاده از روش ICP-OES اندازه‌گیری کردند [۱]. در سال ۲۰۰۹ dos Ris و همکارانش به بررسی تاثیر ناخالصی‌ها در ترکیبات سوخت هسته‌ای پرداختند [۲]. در سال ۲۰۱۰ k. Satyanara و S. Durani تاثیر حضور ناخالصی‌های کادمیوم، کبالت و منگنز را در اندازه‌گیری اورانیوم به استفاده از ICP-OES مورد مطالعه قرار دادند [۳]. در سال ۲۰۱۱ S. Santos و همکارانش مطالعاتی در زمینه اثر تداخل طیفی عناصر آهن، نیکل و منگنز در اندازه‌گیری اورانیوم به روش ICP-OES انجام دادند [۴]. در سال ۲۰۱۳ Sylvia Kratz و همکارانش به مطالعه تاثیر غلظت اسید در روش هضم اسیدی در اندازه‌گیری عناصر سنگین به روش ICP-OES و ICP-MS پرداختند، برطبق نتایج حاصل حضور اسید نیتریک و اسید هیدروکلریک در انحلال اسیدی تاثیر مثبتی ایفا می‌کند. همچنین گزارش شد چنانچه میزان کلسیم موجود در نمونه از مقدار ۱۰ mg/l بیشتر باشد تداخل طیفی در اندازه‌گیری اورانیوم تاثیرگذار است [۵]. در سال ۲۰۱۳ Marek Smolik و Magdalena Turkowska تحقیقاتی را در اندازه‌گیری تانتالیوم و نیوبادیوم در ترکیبات فلئوریدی، اکسیدی و کلریدی با روش ICP-OES انجام دادند، آنها همچنین اثر حضور عناصری چون آهن، تیتانیوم، مولیبدن و وانادیوم را در تعیین تانتالیوم و نیوبادیوم مورد بررسی قرار دادند و دریافتند حضور این عناصر در میزان دقت اندازه‌گیری تاثیرگذار خواهد بود [۶]. در همین زمان Michael Krachler و همکارانش تاثیر حضور اورانیوم، توریوم و پلوتونیوم را در یازده طول موج مهم در اندازه‌گیری عنصر آمرسیوم با استفاده از ICP-OES مورد مطالعه قرار دادند [۷]. در سال ۲۰۱۵ A. Richard و همکارانش تاثیر عناصر سدیم، کلسیم و بی‌کربنات را در تعیین اورانیوم با ICP-OES مورد مطالعه قرار

دادند و اثرات تداخلی حضور این عناصر را در تعیین اورانیوم بررسی کردند [۸]. در این مطالعه سعی شده است تا با استفاده از آزمایشات مختلف نقش پارامترهای عملکردی مختلف از قبیل دبی جریان گاز نبولایزر و توان پلاسما بر اندازه گیری میزان اورانیوم با استفاده از روش طیفسنجی ICP-OES مورد بررسی قرار گیرد و همچنین تاثیر تداخل ماتریسی عناصر کلسیم و تیتانیوم در سنگ معدن اورانیوم گچین بندرعباس در ده خط $356,659 \text{ nm}$ ، $389,036 \text{ nm}$ ، $367,007 \text{ nm}$ ، $385,464 \text{ nm}$ ، $386,592 \text{ nm}$ ، $393,202 \text{ nm}$ ، $409,014 \text{ nm}$ ، $279,393 \text{ nm}$ ، $383,146 \text{ nm}$ و $385,558 \text{ nm}$ مورد مطالعه قرار گرفته است. با توجه به آنکه این عناصر از غلظت بالایی در این سنگ معدن دارند، اثرات تداخلی طیفی این عناصر در تعیین و اندازه‌گیری اورانیوم با دستگاه ICP-OES حائز اهمیت است.

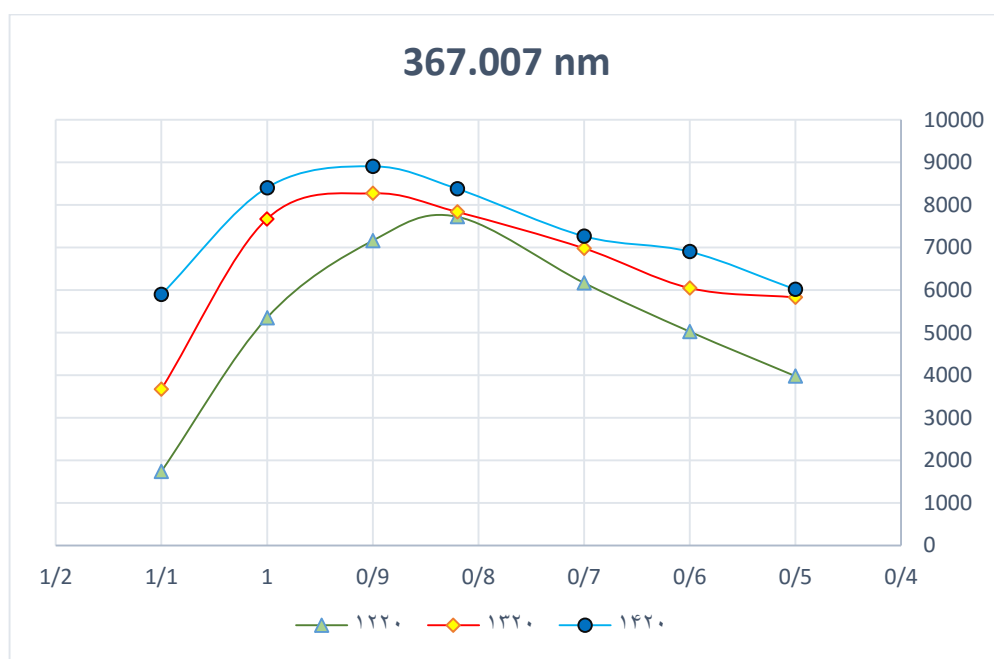
روش کار:

به منظور انحلال نمونه‌های خاک اورانیوم، قطعات سنگ معدن با استفاده از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای پودر شدند. سپس 0.4 g از نمونه‌ها با دقت ± 0.0001 گرم وزن شدند و هرکدام در سل‌های جداگانه ریخته شدند. در مرحله بعد 6 ml هیدروکلریک اسید، 2 ml نیتریک اسید و 2 ml هیدروفلوئوریک اسید به نمونه‌های خاک در هر سل اضافه شد. سل‌ها در دستگاه Multiwave مدل 3000 Anton Paar که دارای ۸ روتور است قرار گرفت، نمونه‌ها تحت فشار بالا در سل‌های مدل XF-100 بمنظور رسیدن به انحلال کامل قرار داده شدند. سپس برای حذف اثرات خوردگی HF، به ازای هر 1 ml هیدروفلوئوریک اسید، 6 ml بوریک اسید اشباع 2 درصد به هر سل اضافه شد و محلول حاصل دوباره در دستگاه ماکروویو قرار گرفت. در انتها، نمونه‌های انحلال یافته با استفاده از بالن‌های ژورژه به حجم 50 ml رسانده و آماده برای اندازه‌گیری با دستگاه ICP-OES شدند. سپس پارامترهای دستگاهی برای دو خط $409,014$ و $307,007$ نانومتر بهینه سازی سازی شد. شکل ۱ و ۲ شدت خطوط نشری اورانیوم برای دو خط $409,014$ و $307,007$ نانومتر را برحسب شدت گاز نبولایزر در قدرت‌های مختلف مولد فرکانس نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش قدرت مولد فرکانس شدت خطوط نشری افزایش می‌یابد که میتوان نتیجه گرفت با این افزایش اتم‌های اورانیوم بیشتری برانگیخته و یونیزه می‌شوند. از شکل ۱ و ۲ همچنین میتوان نتیجه گرفت افزایش دبی نبولایزر سبب افزایش شدت خطوط نشری اورانیوم می‌شود، که به دلیل افزایش یافتن ذرات اورانیوم در پلاسما اتفاق می‌افتد. این افزایش تا رسیدن به مقدار بهینه ادامه می‌یابد و سپس کاهش می‌یابد. این کاهش شدت به دلیل عدم یونیزاسون اورانیوم اتفاق می‌افتد، در شکل مشخص است که بهینه شدن دبی نبولایزر در قدرت‌های بالاتر پلاسما در دبی بالاتر اتفاق افتاده است. شرایط بهینه دستگاه در جدول ۱ ارائه شده است. از شرایط بهینه دستگاه جهت

بررسی تاثیر تداخل ماتریسی عناصر کلسیم و تیتانیوم در سنگ معدن اورانیوم گچین بندرعباس در خطوط مختلف نشری مورد استفاده گرفت.



شکل ۱: شدت خطوط نشری اورانیوم برای دو خط ۴۰۹,۰۱۴ nm و ۳۰۷,۰۰۷ را بر حسب شدت گاز نیولایزر



شکل ۲: شدت خطوط نشری اورانیوم برای دو خط ۳۰۷,۰۰۷ نانومتر را بر حسب شدت گاز نیولایزر

جدول ۱: مشخصات دستگاهی ICP-OES

Power Generator	۱۴۲۰ W
Coolant Flow	۱۲ l/min
Gas auxiliary Flow	۰,۹ l/min
Nebulizer Flow	۰,۸۸ l/min
Auxiliary Flow	۰,۵ l/min
Type of Nebulizer	Cross flow

بمنظور استاندارد سازی و تهیه منحنی کالیبراسیون، از ۶ نمونه استاندارد به شرح جدول ۲ استفاده شده است. محلول‌های استاندارد از محلول ۱۰۰۰ ppm اورانیوم تهیه گردید و سپس این محلول‌ها با استفاده از ICP-OES آنالیز شدند. نتایج کالیبراسون در جدول ۲ ارائه شده است. تاثیرات ماتریس نمونه، ۲ عنصر کلسیم و تیتانیوم که غلظت بیشتری نسبت به سایر عناصر در نمونه‌های سنگ معدن گچین بندرعباس داشتند، مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌ها با افزودن غلظت‌های مختلفی از عناصر ذکر شده به محلول استاندارد ۲ ppm اورانیوم آماده شده است.

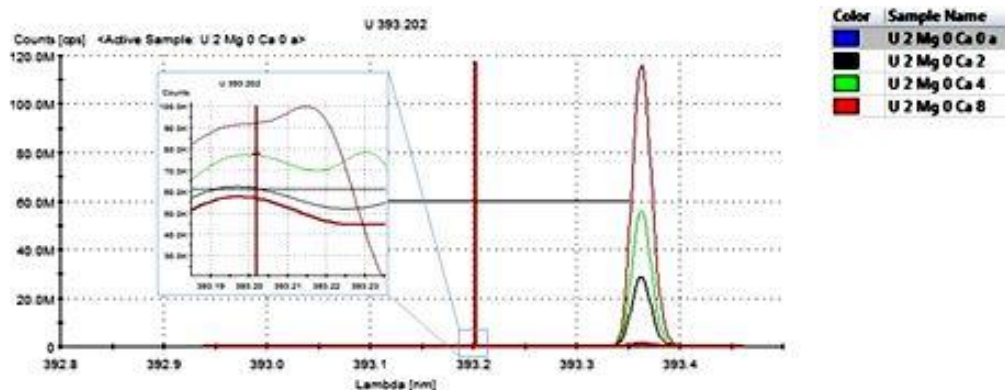
جدول ۲: مقادیر غلظت اندازه‌گیری شده بر حسب ppm توسط دستگاه ICP-OES برای محلول‌های استاندارد

Sample	۳۵۶,۶۵۹ (nm)	۳۵۸,۴۸۸ (nm)	۳۶۷,۰۰۷ (nm)	۳۸۳,۱۴۶ (nm)	۳۸۵,۴۶۴ (nm)	۳۸۵,۹۵۸ (nm)	۳۸۶,۵۹۲ (nm)	۳۸۹,۳۶ (nm)	۳۹۳,۲۰۲ (nm)	۴۰۹,۰۱۴ (nm)
blank	۰,۰۰۱۶	۰,۰۰۰۶	۰,۰۰۵۵	۰,۰۰۲۲	۰,۰۰۰۶	۰,۰۰۱۶	۰,۰۰۴۸	۰,۰۰۳۱	۰,۰۰۰۱	۰,۰۰۰۸
۱ppm	۱,۰۳۱۵	۱,۲۳۷۴	۰,۹۴۲۱	۰,۸۵۰۵	۰,۹۵۳۳	۰,۹۴۷	۰,۹۱۳۸	۰,۹۷۳۷	۱,۰۴۹۸	۱,۱۰۰۳
۲ppm	۲,۰۸۰۴	۱,۸۲۱۸	۱,۸۳	۱,۶۱۲۹	۱,۹۱۱۷	۱,۸۴۰۱	۱,۷۱۷۲	۱,۸۵۲۷	۱,۹۶۲۲	۲,۰۵۱۴
۳ppm	۳,۵۵۳۷	۳,۹۷۷۶	۳,۸۰۲۲	۳,۵۵۷۲	۳,۸۲۸۳	۳,۷۸۹۶	۳,۶۳۴۱	۳,۸۰۷۳	۳,۸۶۴۹	۳,۸۳۴۲
۴ppm	۵,۴۱۸۴	۵,۰۲۸۳	۵,۳۱۷۳	۴,۹۹۴	۵,۲۲۷۳	۵,۳۰۱۷	۵,۱۳۰۹	۵,۲۴۸۷	۵,۱۳۱۵	۵,۰۸۹۳
۱۰ppm	۹,۹۱۶۸	۹,۹۹۷۷	۹,۹۱	۹,۹۵۱	۹,۹۵۷	۹,۹۵۴	۱۰,۱۲۰۶	۹,۹۷۲	۹,۹۸۷	۹,۹۹۶۴
R ^r	۰,۹۹۹۱۵	۰,۹۹۹۳۳	۰,۹۹۹۷۱	۰,۹۹۹۶۸	۰,۹۹۹۸۵	۰,۹۹۸۸۱	۰,۹۹۸۶۸	۰,۹۹۹۱۲	۰,۹۹۹۷۳	۰,۹۹۹۶۵

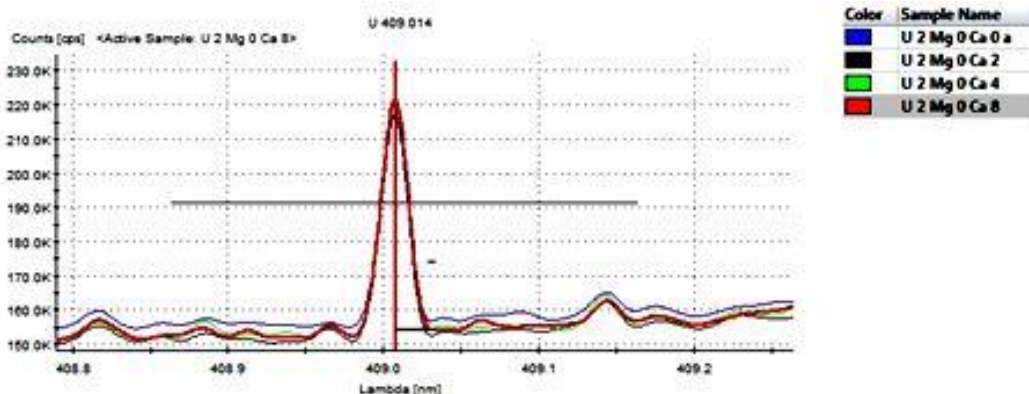
نتایج

۱- بررسی اثرات طیفی کلسیم

با توجه به نتایج اندازه‌گیری اکثر خطوط اندازه‌گیری اورانیوم با کلسیم تداخل طیفی دارند. از بین ۱۰ خط انتخاب شده برای اندازه‌گیری تنها ۳ خط ۳۸۵,۹۵۸، ۴۰۹,۰۱۴ و ۳۶۷,۰۰۷ نانومتر تداخلی با کلسیم ندارند و تاثیری از میزان کلسیم موجود نمی‌پذیرند. از بین خطوط دیگر دو خط ۳۹۳/۲۰۲ و ۳۵۶/۶۵۹ نانومتر بیشترین میزان تداخل را با کلسیم دارند. اندازه‌گیری اورانیوم با این دو خط در حضور عنصر کلسیم موجب خطای بالا در اندازه‌گیری می‌شود در شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب تاثیر کلسیم بر روی دو خط ۳۹۳/۲۰۲ و ۴۰۹/۰۱۴ نانومتر به عنوان نمونه برای خطوطی که کمترین و بیشترین تداخل را با کلسیم دارند نشان داده شده است.



شکل ۱: تاثیر حضور کلسیم بر شدت اندازه‌گیری اورانیوم برای خط ۳۹۳/۲۰۲ نانومتر

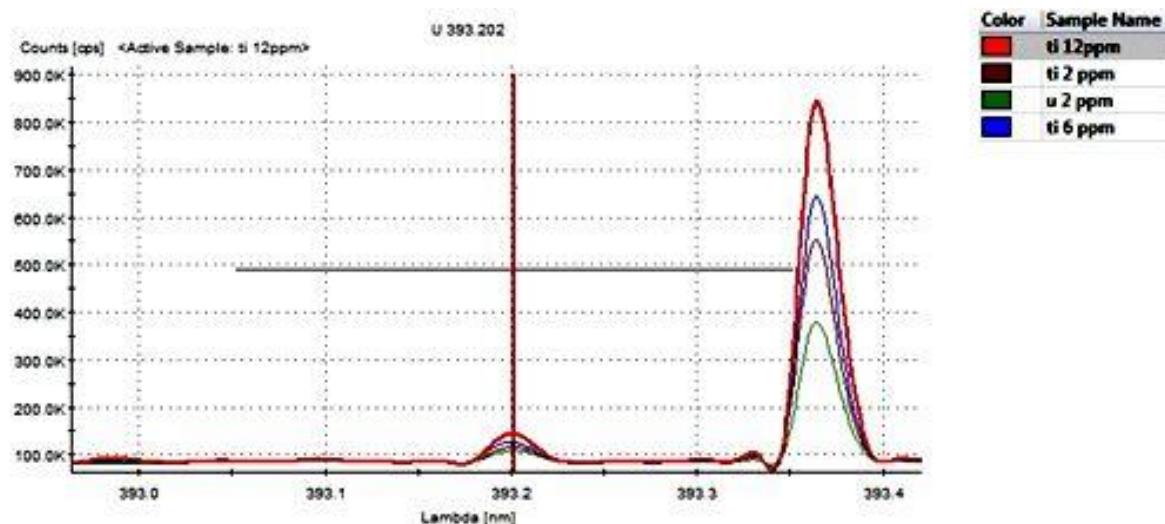


شکل ۲: تاثیر حضور کلسیم بر شدت اندازه‌گیری اورانیوم برای خط ۴۰۹/۰۱۴ نانومتر

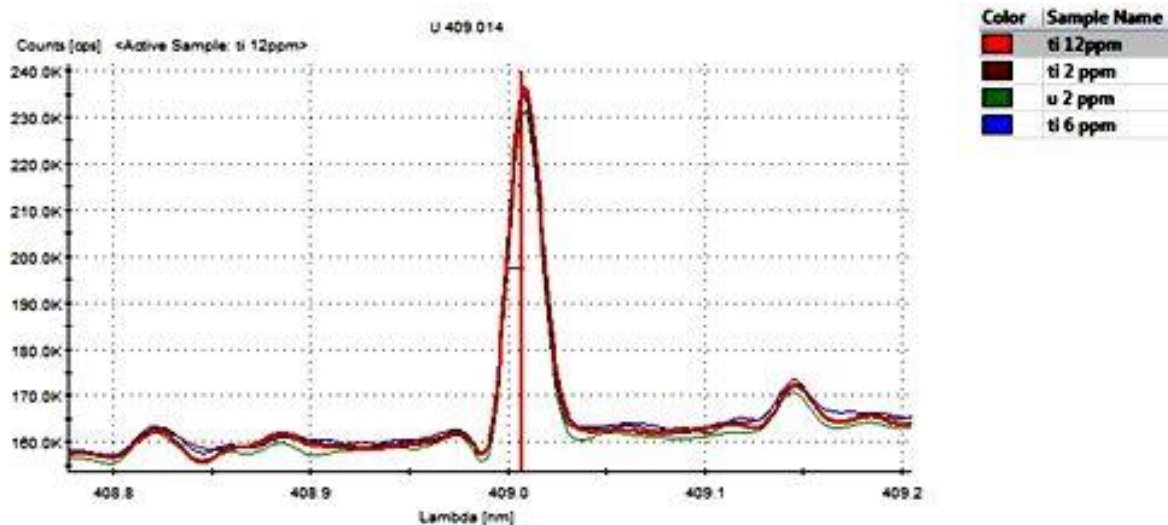
همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، با افزایش مقدار غلظت کلسیم، شدت خط طیفی $393/37$ این عنصر افزایش می‌یابد که تاثیر مستقیمی بر خط نشری $393/202$ نانومتر اورانیوم دارد و باعث بروز تداخل با این خط می‌شود. در شکل ۲ نیز همان‌گونه که قابل مشاهده است خط طیفی کلسیم تداخلی با خط $409/014$ نانومتر اورانیوم ندارد.

۲- تیتانیوم

با توجه به نتایج مطالعه صورت گرفته، وجود عنصر تیتانیوم به غیر از خط $393/202$ نانومتر بر روی هیچ یک از خطوط طیفی دیگر اورانیوم تاثیر قابل توجهی ندارد. در شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب تاثیر تیتانیوم بر خطوط طیفی $393/202$ و $409/014$ نانومتر نشان داده شده است.



شکل ۳: تاثیر حضور تیتانیوم بر شدت اندازه‌گیری اورانیوم برای خط $393/202$ نانومتر



شکل ۴: تاثیر حضور تیتانیوم بر شدت اندازه‌گیری اورانیوم برای خط ۴۰۹/۰۱۴ نانومتر

همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود افزایش غلظت تیتانیوم باعث افزایش شدت خط ۳۹۳/۲۰۲ نانومتر اورانیوم می‌شود اما با توجه به شکل ۴، عنصر تیتانیوم بر روی شدت خط نشری ۴۰۹/۰۱۴ نانومتر اورانیوم تاثیر قابل توجهی ندارد. در جدول ۳ نتایج تاثیر عناصر مختلف بر روی خطوط نشری مختلف اورانیوم به صورت خلاصه ارائه شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، سه خط نشری ۴۰۹/۰۱۴، ۳۸۵/۹۵۸ و ۳۶۷/۰۰۷ نانومتری هیچ‌گونه تداخلی با عناصر مورد نظر ندارند و در نتیجه دقیق‌ترین خطوط طیفی برای اندازه‌گیری اورانیوم می‌باشند. هم‌چنین می‌توان مشاهده کرد خط ۳۹۳/۲۰۲ نانومتر کلسیم و تیتانیوم تداخل طیفی دارند که میزان این تداخلات برای عنصر کلسیم بیش از تیتانیوم می‌باشد.

جدول ۳: تاثیر عناصر مختلف بر شدت اندازه‌گیری شده توسط روش اورانیوم برای ده خط طیفی مختلف اورانیوم

	تیتانیوم	کلسیم
۳۸۵,۹۵۸	-	-
۴۰۹,۰۱۴	-	-
۳۸۶,۵۹۲	-	+
۳۸۳,۱۴۶	-	+
۳۹۳,۲۰۲	*	*
۳۸۹,۰۳۶	-	+
۳۵۶,۶۵۹	-	*
۳۸۵,۴۶۴	-	+
۳۸۵,۴۸۸	-	+
۳۶۷,۰۰۷	-	-
Difference(ppm): - (< ۰,۱) + (< ۰,۵) * (> ۰,۵)		

بحث و نتیجه‌گیری:

با توجه به نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری‌ها، تداخل‌های طیفی عناصر کلسیم و تیتانیوم در تعیین غلظت اورانیوم سنگ معدن گچین با روش ICP-OES تاثیرگذار است. از بین ده خط پیشنهادی جهت اندازه‌گیری به روش ICP-OES هفت خط با این دو عنصر تداخل طیفی دارند و تنها سه خط ۳۶۷,۰۰۷ nm، ۳۸۵,۹۵۸ nm و ۴۰۹,۰۱۴ nm در تعیین میزان اورانیوم از دقت خوبی برخوردارند که با توجه به حضور عناصر دیگر در سنگ معدن گچین و تداخل طیفی این عناصر، خطوط ۴۰۹,۰۱۴ nm و ۳۶۷,۰۰۷ nm قابل اعتمادترین خطوط برای اندازه‌گیری میزان اورانیوم به شمار می‌آیند.

منابع

۱. Sandroni, V., C.M. Smith, and A. Donovan, *Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis*. Talanta, ۲۰۰۳. ۶۰(۴): p. ۷۱۵-۷۲۳.
۲. dos Reis, E.L.T., et al., *Impurities Determination on Nuclear Fuel Element Components for the IEA-R¹ Research Reactor by Analytical Methods based on ED-XRF and ICP-OES*.
۳. Satyanarayana, K. and S. Durani, *Separation and inductively coupled plasma optical emission spectrometric (ICP-OES) determination of trace impurities in nuclear grade uranium oxide*. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, ۲۰۱۰. ۲۸۵(۳): p. ۶۵۹-۶۶۵.
۴. Santos, J.S., et al., *Optimization of the operating conditions using factorial designs for determination of uranium by inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Microchemical Journal, ۲۰۱۱. ۹۷(۲): p. ۱۱۳-۱۱۷.
۵. Shwiekh, R., et al., *Determination of inorganic and organic P dissolved in water and Olsen extracts by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) and colorimetry*. LANDBAUFORSCHUNG, ۲۰۱۳. ۶۳(۴): p. ۳۰۳-۳۰۶.
۶. Smolik, M. and M. Turkowska, *Method of low tantalum amounts determination in niobium and its compounds by ICP-OES technique*. Talanta, ۲۰۱۳. ۱۱۵: p. ۱۸۴-۱۸۹.
۷. Krachler, M., et al., *Potential of high resolution ICP-OES for elemental and isotopic analysis of americium*. Microchemical Journal, ۲۰۱۳. ۱۱۰: p. ۴۲۵-۴۳۴.
۸. Crane, R.A., H. Pullin, and T.B. Scott, *The influence of calcium, sodium and bicarbonate on the uptake of uranium onto nanoscale zero-valent iron particles*. Chemical Engineering Journal, ۲۰۱۵. ۲۷۷: p. ۲۵۲-۲۵۹.