

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

اندازه‌گیری اورانیوم و میزان ناخالصی‌های فلزی موثر در کنترل کیفیت سوخت در نمونه‌های مختلف سنگ معدن اورانیوم با استفاده از روش طیف‌سنجی فلوئورسانس اشعه ایکس

امیر علی ولی‌الهی^(۱)، قاسم الهیاری‌زاده*^(۲)، محمدرضا عباسی^(۳)
۳۰۲۰۱ دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته‌ای

چکیده

میزان اورانیوم و برخی از ناخالصی‌های فلزی موثر در کنترل کیفیت سوخت هسته‌ای نمونه‌های مختلف سنگ معدن تهیه شده از معدن گچین بندرعباس، با استفاده از روش طیف‌سنجی فلوئورسانس پرتو ایکس اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌های انجام شده با دو روش ممکن، نمونه جامد (قرص پودری) و نمونه‌ی محلول انجام شد. با استفاده از روش نمونه‌ی جامد میزان اورانیوم در نمونه‌های A, B, C, D اندازه‌گیری شده‌است. میزان ناخالصی‌های فلزی نیز با این روش محاسبه شد. در روش نمونه‌ی محلول، اندازه‌گیری برای سه روش انحلال اسیدی مختلف انجام شد. در این حالت میزان بهینه اورانیوم اندازه‌گیری شده برای حالت هضم به ترتیب ۱۵۷۵، ۲۲۴۹، ۶۱۱/۵ و ۱۳۷۵ میکروگرم بر گرم برآورد شده‌است.

کلمات کلیدی: اورانیوم، معدن گچین بندرعباس، طیف‌سنجی فلوئورسانس پرتو ایکس، قرص پودری، انحلال اسیدی

مقدمه

اورانیوم عنصری با عدد اتمی ۹۲ از سری اکتینیدهاست. اورانیوم فلزی نقره‌ای رنگ، چکش‌خوار، انعطاف‌پذیر، کمی پارامغناطیس و بسیار متراکم می‌باشد. در سنگ‌ها و سنگ معدن، این عنصر به حالت فلزی یافت نمی‌شود اما به طور کلی در مواد معدنی مانند کارنوتیت، اورانینیت، و اورانیت وجود دارد [۱]. کنترل کیفیت اورانیوم در تولید و فرآوری سوخت هسته‌ای برای تولید انرژی بهتر و کارآمدتر در راکتور بسیار مهم می‌باشد. میزان ناخالصی‌های موجود در اورانیومی که در راکتور به عنوان سوخت هسته‌ای استفاده می‌شود باید کمتر از مقدار مشخص و استاندارد باشد [۲]. تکنیک‌های مختلفی برای اندازه‌گیری میزان اورانیوم و ناخالصی‌های فلزی موجود در ماتریس‌های اورانیوم استفاده

می‌شوند که مهم‌ترین تکنیک مورد استفاده برای نمونه‌های زمین‌شناسی طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس می‌باشد [۳].

طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس یکی از روش‌های آنالیز عنصری است که از آن به طور وسیعی در صنعت و مراکز پژوهشی استفاده می‌شود. این روش، به‌ویژه به علت سرعت زیاد در شناسایی عناصر، برای برخی از صنایع، ضروری است. در این روش، پرتو ایکس به نمونه‌ی مجهول تابیده و در اثر برانگیختن اتم‌ها باعث پدید آمدن پرتو ایکس ثانویه می‌شود. سپس با تعیین طول موج^۱ یا انرژی پرتو ایکس ثانویه^۲، عنصر یا عناصر مورد نظر را می‌توان شناسایی کرد [۴]. در سال‌های گذشته مطالعاتی در این زمینه انجام شده‌است که می‌توان اندازه‌گیری اورانیوم و توریم در زیرکون ($ZrSiO_4$) با استفاده از تکنیک پراکندگی انرژی فلورسانس پرتو ایکس^۳ و اندازه‌گیری اورانیوم در محلول جریان‌ها از استخراج اورانیوم با استفاده از تکنیک پراکندگی انرژی فلورسانس پرتو ایکس را اشاره کرد [۵ و ۶].

در این پژوهش میزان اورانیوم و برخی ناخالصی‌های فلزی موثر در کنترل کیفیت سوخت مانند نیکل، روی، سرب، آهن، مس، تیتانیوم، منگنز و مولیبدونیم موجود در ۴ نمونه سنگ معدن اورانیوم به‌وسیله‌ی دستگاه طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس به دو صورت نمونه جامد (قرص پودری) و نمونه مایع (محلول) اندازه‌گیری شد [۷-۹].

دستگاه‌های مورد استفاده

- دستگاه سنگ شکن فکی مدل BB51 - ساخت کمپانی Retsch؛
- دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای مدل PM100 - ساخت کمپانی Retsch؛
- دستگاه الک برقی مدل AS 200، ساخت کمپانی Retsch؛
- دستگاه مایکروویو مدل MultiWave 3000، ساخت کمپانی Anton Paar؛
- دستگاه طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) مدل Xepos، ساخت کمپانی Spectro.

مواد مورد استفاده

هیدروکلریک‌اسید ۳۷ درصد وزنی، نیتریک‌اسید ۶۷ درصد وزنی، هیدروفلوئوریک‌اسید ۴۰ درصد وزنی، سولفوریک‌اسید ۹۵ درصد وزنی، فسفریک‌اسید ۸۵ درصد وزنی و هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد وزنی و پودر بوریک‌اسید که همگی از محصولات کمپانی Merck آلمان می‌باشند. استانداردهای ۱۰۰۰ میکروگرم بر گرم عناصر اورانیوم، تیتانیوم، منگنز، آهن،

¹ Wavelength-Dispersive (WDS)

² Energy-Dispersive (EDS)

³ EDXRF

۱۶ و ۱۷ شهریور ماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

نیکل، مس، روی، سرب و مولیبدونیم که همگی ساخت شرکت Chem Lab می‌باشند. آب دیونیزه شده‌ی با خلوص بالا (مقاومت الکتریکی بیش از ۱۸ مگا اهم).

آماده‌سازی نمونه

نمونه‌برداری: نمونه‌های مورد استفاده در این پژوهش ۴ نوع از سنگ معدن‌های اورانیوم معدن گچین بندرعباس می‌باشد که در ۴ بلوک و گرید متفاوت می‌باشند که ما آن‌ها را ۴ نمونه‌ی A, B, C, D می‌نامیم که در صورت لزوم مشخصات هر کدام موجود و قابل ارائه می‌باشد.

عملیات خردایش: برای استفاده نمونه‌های سنگ معدن در دستگاه طیف‌سنجی و آماده‌سازی نمونه‌ها می‌بایست عملیات خردایش بر روی قطعات سنگ معدن انجام شود تا به پودرهایی با اندازه‌ی استاندارد مربوط به دستگاه درآیند. به‌همین منظور عملیات خردایش در سه مرحله صورت گرفت. در مرحله‌ی اول برای پودر کردن خاک از دستگاه سنگ‌شکن فکی که قابلیت ریزکردن نمونه‌ها را از اندازه ۳۸ میلی‌متر به ۱/۸ میلی‌متر را دارد استفاده شد. در مرحله‌ی دوم برای ریزتر کردن ذرات خاک از دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای استفاده شد، تا نمونه خاک‌ها تحت تاثیر حرکات وضعی و انتقالی محفظه آسیاب، مداوم مورد اصابت گلوله‌های فلزی قرار گرفت و به ذرات ریزتری تبدیل شد. در مرحله‌ی سوم نمونه‌ها از دستگاه الک برقی عبور داده شد، تا پودر الک شده و با سایز معادل ۳۰ میکرون آماده شود.

آماده‌سازی نمونه جامد: برای آماده‌سازی نمونه‌های جامد قابل استفاده در دستگاه XRF، از روش قرص پودری^۴ استفاده گردید. در این روش، باید نمونه را به پودرهایی با سایز کمتر از ۶۰ میکرومتر تبدیل کرد، که در مرحله قبل این امر انجام شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ی پودر خاک قابل استفاده در دستگاه، می‌بایست قرص‌هایی بسیار فشرده با قطر حدود ۳۰ میلی‌متر ساخت که به‌این منظور نمونه‌ی پودر شده را با نسبت ۵ به ۱ با وکس کاملاً مخلوط کرده تا به‌صورت همگن درآید، سپس مخلوط به‌دست‌آمده را در سیستم قرص‌ساز مربوطه قرار داده و سپس آن را تحت فشار حدود ۱۰ کیلو نیوتون قرار داده تا کاملاً پرس شده و آماده آزمایش شود. [۱۰].

آماده‌سازی نمونه مایع: برای آزمایش نمونه‌ی مایع در دستگاه طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس ابتدا باید نمونه‌های خاک را به صورت کامل حل کرد برای این کار از ترکیب‌های اسیدی مختلف می‌توان استفاده کرد که به‌خاطر وجود سیلیس در نمونه‌ها و برای انحلال کامل آن حتماً باید از هیدروفلوئوریک اسید استفاده کرد. برای هضم نمونه‌های خاک مورد نظر از ترکیب‌های اسیدی متفاوتی می‌توان استفاده کرد که در این پژوهش از سه ترکیب اسیدی مختلف استفاده

⁴ Powder Pellet

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

شده است. **ترکیب اول:** از روش Aqua Regia (ترکیب دو اسید هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید به نسبت ۳ به ۱) در کنار هیدروفلوئوریک اسید استفاده شد و چون برای هضم نمونه‌ها حداقل باید دو میلی لیتر هیدروفلوئوریک اسید استفاده می‌شد از نسبت ۶ میلی لیتر هیدروکلریک اسید، ۲ میلی لیتر نیتریک اسید و ۲ میلی لیتر هیدروفلوئوریک اسید استفاده شد [۱۱]. در ترکیب دوم هدف تغییر نوع اسیدهای مورد استفاده بود و به همین دلیل از ترکیب ۳ میلی لیتر فسفریک اسید، ۳ میلی لیتر سولفوریک اسید و ۳ میلی لیتر هیدروفلوئوریک اسید برای هضم نمونه‌ها استفاده شد [۱۲]. ترکیب سوم شامل ۴ میلی لیتر نیتریک اسید، ۲ میلی لیتر هیدروژن پروکسید و ۲ میلی لیتر هیدروفلوئوریک اسید برای هضم نمونه‌ها استفاده شد [۱۳].

مراحل میکروویو: در این مرحله ابتدا از برنامه‌ی Cleaning برای آماده‌سازی و پاک‌سازی سل‌ها استفاده شد که اجرای این برنامه برای هر بار انجام عملیات هضم قبل از اجرای برنامه اصلی می‌باشد، سپس ۰/۴ گرم از هر کدام از نمونه‌های خاک A, B, C, D را همراه با ترکیب اسیدی متفاوت درون ماکروویو قرار داده و برنامه‌ی مربوطه را اجرا نموده تا نمونه‌های خاک به‌طور کامل حل شوند. پس از این مرحله برای از بین بردن اثر هیدروفلوئوریک اسید به ازای هر میلی لیتر آن ۶ میلی لیتر بوریک اسید اشباع (که از حل کردن پودر بوریک اسید اشباع در آب فوق خالص تهیه شده بود)، در سل‌ها ریخته و برنامه‌ی complexing را اجرا می‌کنیم، پس از این مرحله نمونه‌های موجود در سل‌ها را درون بالن ریخته و با آب فوق خالص به حجم ۵۰ میلی لیتر می‌رسانیم.

نتایج و بحث

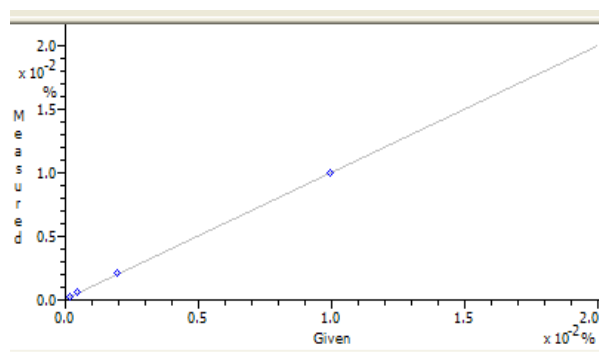
با قرار دادن نمونه‌های قرص پودری ۶/۵ گرمی پرس شده برای ۴ نمونه مختلف سنگ معدن‌های اورانیوم مقادیر زیر اندازه‌گیری شد:

جدول ۱- مقادیر اندازه‌گیری شده بر حسب ppm برای ۴ نمونه سنگ معدن به روش نمونه جامد (قرص پودری)

عنصر	A				B			
	1	2	3	Mean	1	2	3	Mean
تیتانیوم	2179	2178	2735	2364	3469	3094	3150	3237.7
منگنز	8280	8233	8527	8346.7	7265	730.3	7596	5197.1
آهن	102600	99620	105300	102507	93690	93960	96280	94643

۵ و ۶ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

نیکل	10.9	9.3	12.8	11	25.9	23.4	24.8	24.7
مس	286.5	271	287.4	281.6	310.9	306.5	357.4	324.9
روی	185.9	180.5	190	185.5	89.7	88.2	103.8	93.9
مولیبدونیم	114.8	104.1	106.2	108.4	142.7	140.6	152.7	145.3
سرب	119.3	128	119	122.1	169.6	91.8	96.9	119.4
اورانیوم	1600	1621	1615	1612	2296	2310	2317	2307.7
	C				D			
عنصر	1	2	3	Mean	1	2	3	Mean
تیتانیوم	2692	2557	2320	2523	3083	2852	2721	2885
منگنز	5483	4845	4822	5050	6991	6780	7007	6926
آهن	70120	62950	63010	65360	80990	79500	80840	80443
نیکل	14.2	13	11.5	12.9	19.5	15.1	19.8	18.1
مس	156.1	147.8	145.3	149.7	263.4	285.2	262.8	270.5
روی	145.4	138.9	136.7	140.3	74.9	84.3	76.2	78.5
مولیبدونیم	78.2	76.8	78.7	77.9	110.8	105.2	113.5	109.8
سرب	137.1	121.7	121	126.6	102.1	101.4	102.6	102
اورانیوم	633.8	623.1	622.5	626.5	1409	1402	1414	1408.3



شکل ۱- نمونه‌ی متد استاندارد ایجاد شده برای عنصر اورانیوم با استفاده از محلول استاندارد (۲ ppm، ۵، ۲۰ و ۱۰۰)

۱۶ و ۵ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

برای بالابردن دقت نتایج، نمونه‌ها با استفاده از استانداردهای موجود که همگی به صورت محلول بودند نیز اندازه‌گیری شد. در این روش برای هر عنصر ۴ نمونه‌ی استاندارد ppm ۲، ۵، ۲۰ و ۱۰۰ ساخته شد و متود استاندارد مربوطه ایجاد شد و ۴ نمونه خاک محلول با هر کدام از روش‌های انحلال با هر کدام از متودها سه بار اندازه‌گیری شد و نتایج استانداردسازی شده‌ی میانگین آن‌ها به دست آمد که نتایج در زیر آمده است:

جدول ۲- مقادیر اندازه‌گیری شده برحسب ppm برای ۴ نمونه سنگ معدن اورانیوم به روش نمونه مایع و سه ترکیب اسیدی

عنصر	ترکیب اسیدی ۱				ترکیب اسیدی ۲				ترکیب اسیدی ۳			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
تیتانیوم	58737	12525	18150	9512.5	48525	55237	58700	48275	29137.5	7337	5625	14225
منگنز	3850	2262	3387.5	3537.5	3350	2050	3162	3725	4625	3150	3987.5	4775
آهن	34775	26050	38350	37837	32012	24437	32237	37337	48337	39525	49612	57300
نیکل	10.8	21.7	11.5	17.8	10.9	22.1	11.9	17	11.4	23.6	12.5	17.8
مس	237.5	175	237.5	225	187.5	187.5	287.5	212.5	362.5	112.5	350	412.5
روی	185.5	89.5	142.1	75.5	177.4	90.5	135.2	75.6	170.5	87.3	128.7	72.5
مولیبدونیم	100.1	134.8	76.8	105	102.7	137.3	72.1	101.6	104.6	146.8	103.5	98.6
سرب	110.1	105.9	108.6	94.2	100.3	102	109.8	98.3	110.9	118.6	117.3	100.1
اورانیوم	1542.9	2180.7	600.3	1333.2	1534.4	2124	604	1340.1	1575	2249	611.5	1375

بحث و نتیجه‌گیری :

در این پژوهش مقدار اورانیوم و برخی ناخالصی‌های موثر در ۴ نمونه از خاک‌های سنگ معدن گچین بندر عباس با استفاده از دستگاه XRF اندازه‌گیری شد. در دستگاه XRF نمونه‌ها به دو صورت جامد و مایع قابل اندازه‌گیری می‌باشند به همین منظور قرص‌های پودری ۶/۵ گرمی برای هر نمونه آماده شد و اندازه‌گیری انجام شد. مقدار اورانیوم برای نمونه‌ها به ترتیب ppm ۱۶۱۲، ۲۳۰۸، ۶۲۶ و ۱۴۰۸ به دست آمد. برای اندازه‌گیری کمی، نمونه‌ها به صورت مایع آماده شدند. نمونه‌های مایع به سه روش انحلال اسیدی میکروویوی تهیه شدند و مقدار اورانیوم اندازه‌گیری شده برای مطلوب‌ترین

۱۶۰۵ شماره ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

روش انحلالی که روش سوم بود به ترتیب ppm ۱۵۷۵، ۲۲۴۹، ۶۱۱/۵ و ۱۳۷۵ به دست آمد. میانگین این مقادیر برای نمونه‌های جامد حدود ۱۴۸۸ و برای نمونه‌های محلول حدود ppm ۱۴۵۳ محاسبه شد که مطابقت بیشتری با عیار ارائه شده توسط محققان قبلی و همچنین مراجع سنگ معدن اورانیوم گچین دارد. اختلاف میان مقادیر به دست آمده برای نمونه‌های جامد و مایع ناشی از عوامل تداخلی طیفی یا شیمیایی، کاملاً همگن نبودن نمونه‌های جامد و همچنین عدم وجود روش استاندارد برای نمونه‌های جامد می‌باشد که موجب می‌شود مقدار اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های مایع دقیق‌تر و قابل اتکاتر باشند. در دستگاه XRF علاوه بر مقدار اورانیوم، برخی ناخالصی‌های دیگر نظیر سرب، تیتانیوم، منگنز، آهن، نیکل، مس، روی و مولیبدونیم نیز اندازه‌گیری شدند.

مراجع

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Uranium, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, 1999.
- [2] M. Gopalkrishnan, K. Radhakrishnan, P.S. Dhama, V.T. Kulkarni, M.V. Joshi, A.B. Patwardhan, A. Ramanujam, J.N. Mathur, Determination of trace impurities in uranium, thorium and plutonium matrices by solvent extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Talanta* 44 (1997) 169–176.
- [3] P. Arıkan and A. Ozmen, Quantitative Analysis of uranium in ore deposit by calibration standardization of XRF, *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Serise A₂, A₃* V. 36, pp 35-40(1987)
- [4] H. Bennett, G. J. Oliver, XRF Analysis of Ceramics, Minerals and Allied Materials, *J. Chem. Educ.*, 1993, 70 (1), p A25
- [5] V. Natarajan, N. K. Porwal, S. V. Godbole, Determination of uranium and thorium in zircon by energy dispersive X-Ray Fluorescence technique, *Indian Journal Chemical of Technology* Vol 19, November 2012, pp. 399-402.
- [6] Y. Balaji Rao, B. V. V. Ramana, P. Gayathri Raghavan, R. B. Yadav, Determination of uranium in process stream solutions from uranium extraction plant employing energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *J Radioanal Nucl Chem* (2012) 294:371–376