



SY0100875

**SYRIAN ARAB REPUBLIC
ATOMIC ENERGY COMMISSION (AECS)
DAMASCUS, P.O. BOX 6091**



**REPORT ON SCIENTIFIC LABORATORY STUDY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**DIRECT DETERMINATION OF URANIUM IN THE ORGANIC
PHASE D₂EHPA-TOPO USING XRF SPECTROSCOPY**

**DR.J.STAS
DR.R.AL-MEREY
CHEMIST.J.KARAJO**

AECS - CIRSS 335

JUNE 2000

3 2 / 2 4

**SOME PAGES ARE MISSING
IN THE
ORIGINAL DOCUMENT**



الجمهورية العربية السورية
هيئة الطاقة الذرية

دمشق - ص.ب. ٦٠٩١

تقرير نهائي عن دراسة علمية مخبرية

قسم الكيمياء

التحديد المباشر لليورانيوم في الطور العضوي

D2EHPA-TOPO باستخدام تقانة XRF

الدكتور جمال سطاس

الدكتور رفعت المرعي

الكيميائي جهاد قرجو

حزيران ٢٠٠٠

هـ ط ذ س - ك / ت د ع ٣٣٥

الجمهورية العربية السورية
هيئة الطاقة الذرية
قسم الكيمياء

التحديد المباشر لليورانيوم في الطور العضوي
D2EHPA-TOPO باستخدام تقانة XRF

الدكتور جمال سطاتس

الدكتور رفعت المرعي

الكيميائي جهاد قرجو

حبران ٢٠٠٠

هـ ط ذ س - ك / ت د ع ٣٣٥

حق ق س

سمح - لسح والنقل عن هذه لمدة الامتدء - لاسح د السحصى سرء الاساره الى المررع ، ما
النسح والنقل لاهد ف حره فعر مسموح بهما الا مو فعه حصه مسفه من ادار. الهه

سأهم السید هیثم عیسی (المحرری الرئیسی فی قسم الکیمیاء) بالمسأعدة فی قیاس العیسات
بنقانة XRF .

الصفحة	المحتويات
٤	المقدمة
٦	المبدأ النظري
٨	الأجهزة والمواد
٩	الاحراءات والنتائج التحريبية والمناقشة
١٨	الخاتمة
١٩	كلمة الشكر
٢٠	المراجع

المستخلص

أشنت ثلاث منحنيات لمعايرة اليورانيوم في الطور العصوي باستخدام مسع الـ Cd^{109} كمصدر اثاره اولية وذلك بايجاد العلاقة ما بين تركيز اليورانيوم والشدة المميزة له ($L\alpha$) منسوبة للشدة المميزة لعنصر الحاس ($K\alpha$)، والذي يتم ادخاله الى وسط العينة كمعيار داخلي حصلنا على علاقة خطية ما بين تركيز اليورانيوم وشدته النسبية ($UL\alpha/CuK\alpha$) وكان محال تراكيز اليورانيوم المدروسة هي ($0-100 \mu g mL^{-1}$) و ($100-1000 \mu g mL^{-1}$) و ($1000-6500 \mu g mL^{-1}$) بحيث تعطي محال الدورتين الاولى والثانية في مشروع الوحدة الرائدة لاستخلاص اليورانيوم من حمص الفوسفور السوري. حسب الحد الادنى للكشف (Detection limit) وكان $1 \mu g/mL$ درس تاثير تركيز الـ $D2EHPA$ ($0.2-0.6 M$) و $TOPO$ ($0.025-0.15 M$) وتأثير تواجد الحديد ($0-500 \mu g mL^{-1}$) على دقة وصحة قياس اليورانيوم في عينة تركيزها $50 \mu g mL^{-1}$ وتبين انه لا يوجد تأثير على قياس اليورانيوم. حلت عينات مجهولة لليورانيوم في الطور العصوي باستخدام تقنية XRF وقوربت النتائج مع التقانات المستخدمة في تعيين اليورانيوم (مطيافية عام، UV والمعايرة الحجمية) وكانت نتائج المقارنة جيدة.

Abstract

Three calibration curves have been carried out to determine uranium concentration in the organic phase (D2EHPA-TOPO) using XRF technique with Cd^{109} as a primary exciting source. Copper was used as an internal standard, so the linear relation between relative intensity of uranium against its concentration has been obtained. The range of uranium concentrations studied are ($0-100 \mu g mL^{-1}$), ($100-1000 \mu g mL^{-1}$) and ($1000-6500 \mu g mL^{-1}$), which covered all uranium concentrations concerning first and second cycles of uranium extraction from phosphoric acid. Detection limit was found to be $1 \mu g/mL$. The effect of different ranges of ($0.2-0.6 M$) D2EHPA and ($0.025-0.15 M$) TOPO and iron ($0-500 \mu g mL^{-1}$) on the accuracy and the precision of uranium determination have been studied and no effect was found. Unknown organic samples have been analyzed using XRF technique and compared with γ -ray, UV and volumetric techniques, obtained results were comparable.

المقدمة (Introduction)

تعد تقنية Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) احدى الطرائق الهامة في التحليل الكيمائية الكيفية والكمية للعناصر في عيانات مختلفة الطبيعة مثل عيانات حليط التفاعلات الكيمائية ، والعيانات الحيولوجية، والنيولوجية ، والبيئية ، وتعود أهمية تقنية EDXRF كونها تعين اكثر من عنصر في نفس الوقت (multielement technique) وان محال حساسيتها كبير فهي تعطي المحال (100%-1ppm).

وتمتاز طريقة EDXRF عن غيرها من الطرائق بأنها من طرائق التحليل المباشرة للعيانات وخاصة الصلنة منها ، فالعينة الصلنة يمكن ان تحلل دون الحاجة لمعالجة كيمائية مسبقة (تهصيم او فصل) ، التي تؤثر احصائياً على دقة نتائج الطرائق الاخرى* [1,2] . وبالرغم من المميزات الكثيرة للعيانات السائلة*** فان التحليل المباشر لها بتقانة EDXRF قليلاً ما يستعمل بسبب بعض المشاكل التقنية***. يمكن استخدام EDXRF لتحليل عيانات سائلة مباشرة دوما اي معالجة مسبقة [3] .

أما العناصر الأثر المتواحدة في العيانات السائلة فيتم تحليلها عادة بتقانة EDXRF بعد تحويلها الى عيانات صلنة بمعالجتها مسبقاً وتحويل العناصر الى رواسب ومعقدات صلنة باستعمال تقنيات الترسيب والاستحلاب [4,5].

* الاحطاء العشوائية والنظامية ومردود عملية التعقيد او الترسيب وتأثير التمديد الح. تحاس العينة ، عدم وحود تأثير للحجم الحبيبي ، سهولة تحصيل عيانات تقييسية بسرعة، كما ان معامل امتصاصيتها للأشعة الاولية المهيحة وأيضاً للأشعة المميرة للعناصر المتواحدة في العينة محفص.

*** تحجير العينة احياناً ، وتشكل الفقاعات فيها مما يؤدي الى نتائج غير دقيقة ويرداد هذا التأثير بعملية التشعيع ، واحتمال اسكاب العينة السائلة على الكاشف من خلال ورقة المايلر (ultra-thin mylar) ذات النحانة الرقيقة حداً $3.6\mu\text{m}$ والتي تؤمن حماية لناحدة الكاشف وتلعب دور الناودة بين العينة والكاشف بسبب امتصاصيتها الإشعاعية المهمة .

لقد امكن على سبيل المثال تحديد اليورانيوم في العينات المائية باستخدام مرسنات او محلصات انتقائية مناسبة* [6-8] . ولا بد من الاشارة الى ان تقنية EDXRF ليست سوى احدى التقنيات التحليلية المستعملة في تحديد اليورانيوم في العينات المختلفة. فقد احتلت مطيافية عامما [9,10] دورا هاما في تعيين تركيز اليورانيوم في العينات الحيولوجية الصلبة بطرا لسرعتها وتحليلها المباشر للعيبة دون معالجة كيميائية مسبقة في اغلب الاحيان. كما استخدمت تقنية المطيافية الصوتية (Spectrophotometry) على نطاق واسع في تحديد اليورانيوم المحلى في الطور المائي بعد تعقيده ودراسة المعقد الناتج . ولكنها لا تستعمل الا نادرا لتحليل اليورانيوم في الطور العصوي [11,12] الناتج عن استرداده بطريقة الاستخلاص سائل - سائل وذلك بسبب الاحراءات الكيميائية المطلوبة . حيث تقدر نسبة اليورانيوم المنقول الى الوسط العصوي من الوسط المائي بهدف تعيين ثابت التوزع kd اعتمادا على طرح كمية اليورانيوم في الطور المائي قبل وبعد عمليات الاستخلاص [13]. لقد استعملت تقنية EDXRF بشكل صيق لتعيين اليورانيوم في حمص الفسفور بعد ان يتم نقل هذا العنصر الى مركب صلب بتعقيده باستخدام المعقدات المتعددة غير المتحاسة [14] . او بحرقه مع مادة حاملة (اكسيد السيليس) للحصول على راسب [15]

واستعملت تقنية EDXRF على نطاق صيق حدا لتعيين اليورانيوم في الطور العصوي في مراحل استرداده من حمص الفسفور بطريقة الاستخلاص سائل-سائل وذلك باستخدام المحلص (TBP) ممددا في الكيروسين ومحمص بحمص النيتريك (tributylphosphate-kerosene-nitric acid solution) وقياس تركيز اليورانيوم دون اللجوء الى تحطيم للمادة العسوية [16] . اما تعيين تركيز اليورانيوم في الطور العصوي المؤلف من الحليط التعاوني DEHPA/TOPO ممددا في الكيروسين باستخدام تقنية EDXRF فلا يوحد حسب المعلومات النيوعرافية اي عمل علمي يتناول هذا التحليل وهو ما يهدف اليه هذا العمل.

* مثلا استعمال المؤكسد $KMnO_4$ أو المستحلص TOPO ثم احراء عمليات تحفيف او ترميد للحصول على مركب صلب .

المبدأ النظري (Theoretical Principle)

عند اصطدام فوتون أو حسيم ما صادر عن منبع مشع ، بذرة عنصر ما فمن الممكن ان ينقل كامل طاقته الى هذا الالكترون . فاذا كانت الطاقة المنقولة اكبر او تساوي طاقة ارتباط الالكترون بمداره فان هذا الالكترون يفصل عن الذرة، ويتشكل نتيجة ذلك ذرة مثارة غير مستقرة يتوجب عليها العودة الى حالتها الارضية (ground state). في حالة ان الالكترون المقطع كان في الطبقة K فان العملية يمكن ان تتم بانتقال الكترون من الطبقة الاعلى L الى الطبقة K المثارة وتكون عملية الانتقال هذه مصحوبة باصدار طاقة على شكل فوتون $K\alpha$ ، وفي حالة كان الالكترون المقطع من الطبقة L فان عملية العودة الى الحالة المستقرة ممكن ان تتم بسقوط الكترون من الطبقة M الى الطبقة L وهذا الانتقال يكون مترافقاً باصدار طاقة على شكل فوتون $L\alpha$ ، ويتشكل لدينا نتيجة ذلك سلسلة من الانتقالات بدعواها طيف الاصدار المميز للعنصر المدروس، والتي تعتمد على التوزيع الالكتروني وعلى العدد الذري للذرة المثارة. من الممكن ايجاد العلاقة بين الشدة المميزة للعنصر وتركيزه في عينة ما، والتي وحد بأنها علاقة خطية من اجل نظام تشغيل ثابت والتي يمكن ان تكتب على الشكل :

$$I_1 = G_1 C_1 \quad (1)$$

حيث

- I_1 الشدة المميزة الصافية (Net intensity) للعنصر المدروس
- G_1 معامل الحساسية للعنصر المدروس (Counts/Sec Concn) والذي يكون ثابت من اجل مادة حاملة ثابتة.
- C_1 تركيز العنصر المدروس

من اجل نظام XRF مع منبع Cd-109 وبعد تحديد ثوابت ومعاملات المعايرة له. نجد من العلاقة (1) انه يجب ادخال بعض معاملات التصحيح لبعض العوامل في حال التطبيق على عينات مختلفة التركيب مثل تاثير المادة الحاملة ، معامل التعرير ، كثافة العينة وتناقص النشاط الاشعاعي لمسح الإثارة الأولية (منبع Cd-109 ذو نصف العمر ٤٥٣ يوم) الح. لهذا العرص تستخدم طريقة المعيار الداخلي (Internal Standard Method) . هذه الطريقة تتم بادخال عنصر ما ، بتركيز معلوم الى العينة العيارية والعينة المحهولة وبهذا تكون شدة

عصر المعيار الداخلي وشدة العصر المحلل متأثرة تقريبا بنفس السوية بهذه التعيرات. يجب ان يحقق هذا العصر عدداً من الشروط منها ان لا يكون هذا العصر موحوداً في العيبة العيارية ولا في العيبة المحهولة ، وايضاً ان لا تكون الحطوط الطيفية لهذا العصر متداحلة مع الحطوط الطيفية للعناصر الاخرى الموحودة في العيبة .

وهكذا يمكن صياغة المعادلة (١)

من اجل العصر المدروس

$$I_x = G_x C_x \quad (٢)$$

G_x معامل الحساسية للعصر المدروس x

ومن اجل عصر الشاهد الداخلي بحد:

$$I_s = G_s C_s \quad (٣)$$

G_s معامل الحساسية للعصر المصاف s

وينقسم العلاقة (٢) على العلاقة (٣) بحد ان :

$$I_x / I_s = K_{x,s} C_x \quad (4)$$

حيث

$$K_{x,s} = G_x / G_s C_s \quad (5)$$

حيث ان G_x و G_s غير ثابتين ولكن يعتمدان على مكونات عناصر المادة الحاملة للعبية المحهولة والعبية العيارية ولكن النسبة G_x/G_s والتي عدنا عنها بالثابت $K_{x,s}$ أقل حساسية للتعيرات في المادة الحاملة ، ويمكن اعتبارها ثابتة في التطبيقات العملية.

الاجهزة والمواد (Apparatus and materials)

- كاشف Si(Li) بمقدرة فصل 180 ev عند حط طيف المعيير $K\alpha$ (5.9 KeV) ، ثحابة نافذة النيريليوم $40 \mu\text{m}$ ، مساحة المنطقة الفعالة 30 mm^2 ، القطر الفعال 6.2 mm ، ثحابة الكاشف 3 mm . تعدية عكسية (- 800 V) .
- مكبر طيفي Spectroscopy Amplifier ، Tennelec TC 245 .
- محلل متعدد الاقنية Oxford MultiChennal Analyzer (PCA II) من OXFORD .
- حاسب Pentium II لتحريش المعطيات وتحليلها بواسطة مجموعة البرامج QXAS المعدة تحت اشراف الوكالة الدولية للطاقة الذرية .
- مسع حلقي مشع ^{109}Cd نو نشاط 25 mCi ، الطاقة 22.1 KeV وبصف العمر 453 يوماً .
- كؤوس بلاستيكية تستخدم حوامل للعبية يعطى طرفها السفلي بورقة من المايلر عديم الامتصاص .
- نترات اليورانيل $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (502.13 g / mol) من شركة Merck درجة النقاوة 99% .
- ثنائي ايتيل هكسيل حمص الفسفور D2EHPA (322.4 g / mol) من شركة Sigma كثافته (0.98) درجة النقاوة 97% .
- نترات الكوبالت $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ من شركة Merck
- اوكسيد ثلاثي اوكتيل فوسفين TOPO (386.65 g / mol) من شركة Fluka درجة النقاوة 97% .
- نترات الحديد $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (404 g / mol) من شركة Merck درجة النقاوة 99%
- نترات النحاس $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (241.6 g / mol) من شركة Merck درجة النقاوة 99%
- كبروسين طائرات مسلس (قطعة اليعانية من $\text{C}_9\text{-C}_{13}$) .

الاجراءات والنتائج التجريبية والمناقشة :

- حصر المريح العصوي (0 5M D2EHPA + 0 125M TOPO) بوسط من الكيروسين المسلف.

- حصر محلول عياري ام لليورانيوم بتركيز 10000 µg/mL وذلك باحد ورن محدد من نترات اليورانيل واصافة حجم من المريح العصوي والتسحين في الدرجة °C 30-35 مع التحريك حتى تمام الانحلال ومن ثم تم المحلول الى الحجم النهائي (50 mL) ، ومنه حصر محلول عياري اخر بتركيز 1000 µg/mL .

- حصر محلول عياري للنحاس 10000 µg/mL باستخدام ملح نترات النحاس والمريح العصوي (0 5M D2EHPA + 0 125M TOPO) مع التسحين في الدرجة °C 30-35.

- حصر محلول عياري للحديد 10000 µg/mL باستخدام ملح نترات الحديد والمريح العصوي المحصر سابقاً مع التسحين والتحريك في الدرجة °C 30-35.

I- معايرة اليورانيوم في الطور العضوي ¹ org • (0.5 M D2EHPA + 0.125 M TOPO).

1.1- محال تركيز اليورانيوم (100 – 1000 √g mL¹)

يستخدم المريح العصوي المذكور¹ org • لاستخلاص اليورانيوم من وسط حمص الفسفور التحاري ويصل تقريباً تركيز اليورانيوم فيه بعد الاستخلاص الى 1 √g mL¹ 200 ولتعيين تركيز اليورانيوم في الطور العصوي حصرت محاليل عيارية من اليورانيوم في المريح العصوي¹ org • صم المحال (100 – 1000 √g mL¹) مع ادخال تركيز ثابت لعنصر النحاس (500 √g mL¹) كمعيار داخلي (internal standard) , استخدم نظام EDXRF بالمعاملات المذكورة سابقاً لتحليل المحاليل العيارية المحصورة وبرمى عد (500 s) درست تاعية الشدة النسبية لليورانيوم (Lα) بالنسبة لشدة النحاس (Kα) I_U/I_{Cu} كتابع لتركيز اليورانيوم في الطور العصوي¹ org • الشكل (1) فحصلنا على حط مستقيم ميله 0 0093 والذي يعبر عن الثابت $K_{x,s}$ في المعادلة (4) وتقاطعه مع محور العييات 0 0702 والذي يعبر عن مجموع الاحطاء التحريبية والاحصائية وكان لهذا المستقيم معامل ارتداد حطي مساو لـ 0 99969.

I.1- محال تركيز اليورانيوم ($5-100 \sqrt{g mL}^1$)

تحرى عملية تعرية اليورانيوم من الطور العصوي org^1 بواسطة حمص فسفور مركزر 40% • مع اضافة الحديد اليه، ولكن التعرية لا تكون 100% لذا يتبقى دوما كمية صغيرة من اليورانيوم في الطور العصوي المعرى. من اجل تحديد اليورانيوم المتبقى حصرا محاليل عيارية من اليورانيوم صم المحال ($5-100 \sqrt{g mL}^1$) في الطور العصوي org^1 • مع ادخال عنصر النحاس ($500 \sqrt{g mL}^1$) كمعيار داخلي. جمعت اطراف العييات وبرمس عد (500 s) بينما من اجل التركيزين ($5,10 \mu g/mL$) فقد كان رمس العد (1000 s). درس تعير الشدة النسبية I_U/I_{Cu} كتابع لتركيز اليورانيوم في الطور العصوي org^1 • (الشكل 2) فحصلنا على حط مستقيم ميله 0 0096 وتقاطعه مع محور العييات 0 0003 - مع معامل ارتداد حطي $r=0.99953$.

II - معايرة اليورانيوم في الطور العضوي org^2 • ($0.3 M D2EHPA + 0.075 M TOPO$)

I.II- محال تركيز اليورانيوم ($1000-6500 \sqrt{g mL}^1$)

يصل تركيز اليورانيوم في الطور العصوي org^2 • بعد الاستحلاص والمستخدم في الدارة الثانية إلى حوالي $10000 \sqrt{g mL}^1$ ولذلك قمنا بدراسة طيف واسع من تراكيز اليورانيوم ($1000-6500 \sqrt{g mL}^1$). حصرت تراكيز مختلفة من اليورانيوم ($1000-6500 \sqrt{g mL}^1$) في الطور العصوي org^2 • والحاوية على النحاس ($500 \sqrt{g mL}^1$) كمعيار داخلي. قيست الشدات المميزة لعنصر اليورانيوم من الحط ($L\alpha$) ولعنصر النحاس من الحط ($K\alpha$) وبرمس عد (500 s). يبين الشكل (3) النتائج التي تم التوصل اليها وذلك برسم تانعية الشدة النسبية I_U/I_{Cu} كتابع لتركيز اليورانيوم في الطور العصوي فحصلنا على حط مستقيم ميله 0 008 وتقاطعه مع محور العييات 1 0187 مع معامل ارتداد حطي $r=0.99864$. ولا يتطلب الامر من اهل عييات ذات تركيز اعلى من المحال المدروس إلا عملية تمديد بسيطة بالوسط العصوي نفسه.

II.2- محال تركيز اليورانيوم ($0-50 \sqrt{g mL}^1$)

من الناحية العملية فان تعرية اليورانيوم من الطور العصوي org^2 • لا يمكن ان تكون كاملة ودائماً يتبقى كمية قليلة من اليورانيوم فيه ولتحديد هذه الكمية قمنا بتحضير محاليل عيارية من اليورانيوم في الطور العصوي org^2 • صم المحال ($0-50 \sqrt{g mL}^1$) والحاوية على النحاس

كمعيار داخلي. جمعت أطيف العييات وبرمس عد (500 s) بيما من احل التركيزين (5,10 µg/mL) فقد كان رمس العد (1000 s). درست تانعية الشدة النسبية I_U/I_{Cu} كتابع لتركيز اليورانيوم في الطور العصوي org^2 • (الشكل 4) فتح عن ذلك حط مسنقيم ميله 0 0096 ونقاطه مع محور العييات 0 0075 مع معامل ارتداد حطي $r=0.99965$.

III- دراسة تأثير تركيز الـ D2EHPA والـ TOPO على تركيز اليورانيوم المقاس.
 لدراسة تأثير تراكير كل من D2EHPA و TOPO (المادة الحاملة) على قياس تركيز اليورانيوم اي على الشدة النسبية I_U/I_{Cu} ، نظرا لكون تركيز الـ D2EHPA المستخدم لاستحلاص اليورانيوم من حمص الفسفور في دورة الاستحلاص الاولى 0.5 مول/ليتر وفي الدورة الثانية 0.3 مول/ليتر والذي يكون مترافق مع نسبة مولية ثابتة لـ TOPO (D2EHPA/TOPO= 4) في الدورتين وايضا كانت العاية من هذه التجربة دراسة تأثير تعبير هذا الوسط الذي يمكن ان يأتي بنتيجة لعمليات الاستحلاص في كلتا الدورتين (كتفكك كميات قليلة من المديب او احلال كميات صئيلة منه في الطور الحمصي). لهذه العاية حصرت عدة محاليل عيارية حاوية على تراكير متعيرة من الـ D2EHPA و الـ TOPO وعلى تركيز ثابت لليورانيوم $50 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ وتركيز ثابت ايضا من النحاس $500 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ كمعيار داخلي وكان المحال المدروس $[D2EHPA] \in [0.2 - 0.6]$ و $[TOPO] \in [0.05 - 0.175]$.

قيست الشدة $I_{Cu(K\alpha)}$ لعنصر النحاس و $I_{U(L\alpha)}$ لليورانيوم في المحاليل المحددين ومبهما حسب معامل الحساسية $G_{Cu(K\alpha)}$ للنحاس و $G_{U(L\alpha)}$ لليورانيوم بوحدة Count/sec على اعتبار ان تركيز اليورانيوم والنحاس ثابتين. وذلك حسب المعادلات (2) و (3) و (4) و (5). يبيس الحدود (1) التعيرات في قيم هذه المعاملات باحتلاف تراكير الوسط العصوي وايضا يطهر الشكل (5) انه باستخدام طريقة المعيار الداخلي، لا بحتاح إلى اي معامل تصحيح من أحل حساب تركيز اليورانيوم في كلا الدورتين .

IV- دراسة التكرارية (Repeatability):

لدراسة التكرارية حصر محلول من الطور العصوي org^1 • والحاوي على تركيز ثابت من اليورانيوم $50 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ احريت عملية القياس بوساطة جهاز XRF حيث تم قياس الشدة النسبية I_U/I_{Cu} عشرة مرات وحدد اليورانيوم في org^1 • باستخدام المنحني المعياري المبين في

الشكل (٢). النتائج التي تم التوصل إليها مبيّنة في الجدول (٢) حيث حد ان تركيز اليورانيوم المقاس هو 50 7σ1 5 اي ان الدقة تساوي 2% والصحة 14% . اعيدت نفس العمليات السابقة بعد مرور ١٠ ايام والنتائج مبيّنة في الجدول (٣). وحدنا ان اليورانيوم المقاس هو 50 5σ2 4 اما الدقة 4 8% والصحة 1% وهذا يدل على استقرارية نتائج التحليل وعدم تعيرها مع الزمن. ومن اجل المنحي دو محال التركيز لليورانيوم ($100 - 1000 \sqrt{g mL}^{-1}$) درست التكرارية بقياس العينة ذات التركيز ($500 \sqrt{g mL}^{-1}$) لليورانيوم وكانت النتيجة $(503 \pm 10) \sqrt{g mL}^{-1}$. ومن اجل المنحي دو محال التركيز لليورانيوم ($1000 - 6500 \sqrt{g mL}^{-1}$) درست التكرارية بقياس العينة ذات التركيز ($3000 \sqrt{g mL}^{-1}$) لليورانيوم وكانت النتيجة $(3007 \pm 31) \sqrt{g mL}^{-1}$.

V- الحد الأدنى للكشف:

حصر الطور العضوي org^1 • الحاوي على تركيز ثابت من اليورانيوم $5 \sqrt{g mL}^{-1}$, هذا التركيز يجب ان يكون اكبر بـ ٧-٥ من التركيز المتوقع لهذه النقية (النطري) . احري القياس لهذه العينة عشر مرات ويرسم عد (1000 s) ، فوحد بأن تركيز اليورانيوم (5 01σ0 36) . ومن العلاقة المعتمدة في حساب الحد الأدنى للكشف من قبل مكتب صمان الحودة في هيئة الطاقة الذرية السورية والتي يمكن كتابتها $DL=3*\sigma$ حيث σ هي الانحراف المعياري بينما قيمة حد الكشف (Detection limit) هي 1 1 والنتائج موضحة في الشكل (٤).

VI- دراسة تأثير الحديد على قياس اليورانيوم في الطور العضوي org^1 •

حصرت عدة محاليل عضوية org^1 • حاوية على تركيز يورانيوم ثابت $50 \sqrt{g mL}^{-1}$ وتراكيز متعيرة من الحديد ($0 - 500 \sqrt{g mL}^{-1}$) وعين اليورانيوم في كل عينة من العينات المذكورة بالاعتماد على منحي المعايرة المناسب لهذا التركيز الشكل (٢). يبين الجدول (٥) النتائج التي حصل عليها، حيث تبين أنه لا يوجد تأثير يذكر للحديد (صم المحال المذكور) على تركيز اليورانيوم المقاس.

VII- قياس عينات مجهولة.

حللت عينات مجهولة من مشروع تنقية حمص الفسفور في حمص . وهي عينات تحتوي على اليورانيوم في الطور العضوي المشحون والطور العضوي المعرى الباتحين عن الدورتين الاولى والثانية للاستخلاص، بالإضافة إلى عينة عيارية معتمدة هناك. عين تركيز اليورانيوم في العينات المجهولة بعدة تقانات (المعايرة الحجمية, UV , γ , XRF). الجدول (٦)

**THIS PAGE IS MISSING
IN THE
ORIGINAL DOCUMENT**

الجدول (١). دراسة تأثير تعبير تراكيز مكونات المادة الحاملة (D2EHPA+TOPO) على
معامل الحساسية لليورانيوم والنحاس وعلى النسبة G_U/G_{Cu} .

المعامل	تركيز الوسط العصوي : D2EHPA + TOPO				
	0 2M+0 05M	0 3M+0 075M	0 4M+0 1M	0 5M+0 125M	0 6M+0 15M
G_U	12 0	11 4	10 8	10 4	10 0
G_{Cu}	24 9	23 9	22 3	21 5	19 4
G_U/G_{Cu}	0 482	0 477	0 484	0 484	0 515

الجدول (٢). دقة (Precision) وصحة (Accuracy) قابلية التكرارية (Repeatability) لمحيي
المعايرة لليورانيوم في الطور العصوي في المحال ($0-100 \mu\text{g mL}^{-1}$)

<u>Used concn</u>	<u>Measured concn</u> $\mu\text{g mL}^{-1}$	<u>Mean concn</u>	Precision (σ) %	Accuracy (A) %
50	53 8	$50 7 \pm 1 5$	2 0	1 4
	52 2			
	51 2			
	50 1			
	51 2			
	49 1			
	50 1			
	50 1			
	49 1			
	50 1			

الحدول (٣). دقة (Precision) وصحة (Accuracy) قانلية الاعادة (Replicability) لمحمي

المعايرة لليورانيوم في الطور العصوي في المحال (0-100 $\mu\text{g mL}^{-1}$)

<u>Used concen</u>	<u>Measured concen</u>	<u>Mean concen</u>	Precision (σ)	Accuracy (A)
	$\mu\text{g mL}^{-1}$		%	%
50	50 5	50 5 \pm 2 4	4 8	1 0
	54 3			
	51 9			
	45 8			
	53 8			
	50 1			
	50 0			
	49 2			
	49 3			
	50 3			

الحدول (٤). الحد الادنى للكشف لليورانيوم في الطور العصوي باستخدام عينة عيارية

تركيز $5 \mu\text{g mL}^{-1}$

<u>Used concen</u>	<u>Measured concen</u>	<u>Mean concen</u>	Ditection Limit (DL)
		$X \pm \sigma$	$DL=3*\sigma$
	$\mu\text{g mL}^{-1}$		
5	5 17	5 01 \pm 0 36	1 1
	5 27		
	5 58		
	4 65		
	5 17		
	4 65		
	5 27		
	5 17		
	4 54		
	4 65		

الحدول (5). تأثير تركيز الحديد على قياس اليورانيوم في وسط
D2EHPA(0.5 M) + TOPO (0.125 M) بالكبروسين.

U_{Taken} $\mu\text{g mL}^{-1}$	Fe_{Added} $\mu\text{g mL}^{-1}$	U_{found} $\mu\text{g mL}^{-1}$
	0	50.4 ± 0.8
	100	52.9 ± 0.3
50	200	51.5 ± 1.8
	300	52.9 ± 1.4
	500	51.8 ± 2.0

الحدول (6). نتائج تحليل عينات مجهولة باستخدام منحنيات المعايرة

العينة	XRF	UV $\mu\text{g mL}^{-1}$	γ	المعايرة الحمية
دورة أولى (مشحون)	180 ± 5	182 ± 10	192 ± 10	196 ± 10
دورة أولى (معوي)	2.3 ± 0.4	2.3^*	5^*	-
دورة ثانية (مشحون)	9447 ± 355	9650 ± 193	9800 ± 196	9730 ± 195
دورة ثانية (معوي)	395 ± 7	332 ± 17	360 ± 18	345 ± 17
عياري (250ppm)	245 ± 7	260 ± 13	-	245 ± 12

* نسبة الخطأ كبيرة بسبب التركيز المنخفض لليورانيوم

الخاتمة

- * مكنت هذه الطريقة من معايرة اليورانيوم المستخلص الى الطور العصوي -D2EHPA / TOPO / كبروسين بدون اية معالجة كيميائية للعيبة (تعرية ، ترسيب ...) .
- * لم يلاحظ تأثير للمادة الحاملة (D2EHPA-TOPO) ووجود الحديد على تعيين اليورانيوم في هذه الطريقة.
- * دراسة تانعية الشدة النسبية G_U/G_{Cu} للتركيز تعطي حطية جيدة حتى $6500\mu\text{g mL}^{-1}$ اي أن هذه الطريقة لها ميزة عالية بالمقارنة مع الطرق الاخرى وهي انها تعطي محالا واسعا من تراكيز اليورانيوم.
- * تشير نتائج الدراسة المنية في هذا العمل الى إمكانية تعيين اليورانيوم في الطور العصوي D2EHPA-TOPO مباشرة بتقانة الـ XRF بدقة ($<5\%$) وبمدة رمبية نقل عن نصف ساعة للعيبة الواحدة بتكرارية قدرها ثلاث مرات.

كلمة شكر

شكر السيد وليد رفول (عضو الهيئة الفنية في قسم الكيمياء) لقياسه العينات المحهولة بتقانات (المطيافية الصوتية UV , مطيافية اشعة عامما, المعايرة الحمية) .كذلك السيد جمال ابو هلال في اجراء تحاليل بعض العينات المحهولة بتقانة المطيافية الصوتية.

(References) المراجع

- 1- Kirk Nielson, Analysis of steels by energy dispersive x-ray fluorescence with fundamental parameters, anal Chem 54, 1782-1786, 1982
- 2- D Baimonda, G Bernasconi, Trace element XRF analysis of Mongolian coals, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articales, Vol 185, No 127-34 (1994)
- 3- Rene E Van Grieken, Andrzej A Markowicz, Handbook of x-ray spectrometry, Volume 14, 1992
- 4- H Robberecht, R Van Grieken, determination of trace selenium in biological material by preconcentration and x-ray emission spectrometry, Analytica Chimica Acta, 147(113-121) 1983
- 5- M Nagj, J Injuk, V Valkovic, Determination of selenium in blood serum by XRF, J Radioanal Nucl Chem, letters 127/4/ 243-252 1988
- 6- Barrio, -N, Morel, -O, Zlosilo, -M, Schlein, -W, Determination of uranium in aqueous solution by x-ray fluorescence, X-Ray-Spectrometry, -XRS-UK V 7(1) P 31-32 (Jan 1978)
- 7- Ratanalert, -N Wertenbach, -H, Uranium by x-ray fluorescence analysis in aqueous and in solid samples, Proceedings of the second nuclear science and technology conference no 2 440 P P F-2, 1-16 1988
- 7- Rastegar, -F, Ruch, -C, Heimbürger, -R, Determination of uranium in aqueous and organic phases by energy-dispersive x-ray fluorescence, Analisis 16(1) 44-51 Jan 1988
- 8- Ducos-Fonfrede, -S, Clanet, -F, Malingre, -G, Preconcentration of uranium traces in water by liquid-solid extraction of MnO₂ resin for the determination by x-ray fluorescence spectrometry, Analisis 23(3) 125-127 Apr 1995
- 9- A S Murray, R Marten, A Johnston, P Marten, Low energy scintillation spectrometry for direct determination of ²³⁸U and ²¹⁰Pb in coal and ash samples, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol 115, No 2263-288(1987)

- 10- Gungor Yenere , Ismail Uysal, Analysis for naturally occurring radionuclides at environmental concentrations gamma spectrometry, App Radiate Isot Vol 47, No 1, pp 93-96, 1996
- 11- Agrawal, -Y K , Upadhyaya, -D-B ,Liquid-liquid extracion and spectrophotometric determination of uranium with n-phnel-3-styrylacrylohydroxamic acid (PSAHA), Journal-of-Radioanalytical-and-Nuclear-Chemistry V 170(1) P 79-88 (Apr 1993)
- 12- Solanke, -K R , Khopkar, -S M Liquid-liquid extracion and spectrophotometric determination of uranium(6) with thiothenoyltrifluoroactone, Chemia-Analityczna-Warsaw-Poland V 17 P 1175-1182(1972)
- 13- A Dahdouh, H Shlewit, S Khorfan, Y Koudsi, Study of factors affecting uranium stripping from DEHPA/TOPO solvent by factorial design, Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, vol 221, Nos 1-2 (183-187), 1997
- 14- Khuder,-A, Determination of uranium in phosphoric acid by XRF using lacunary polytungstophosphate salt (K10P2W17O61), J-Radioanal-Nucl-Chem 224(1-2) 49-51 Oct 1997
- 15- Magalhaes,-J C , Neves,-W F Uranium oxides determination in organic phase by x-ray fluorescence analysis in phosphoric liquor of uranium ore of Itataia-Ceara State, Brazil, conference organized jointly with the 10, 2v p 542-529 1995
- 16- Leyt,- D V -de, Colangelo,- C H, Quantitative determination of uranium in organic solution by x-ray fluorescence, 6 National seminar and 2 Latin American seminer on x-ray techniques analysis in progress (SARX87) Bahia Blanca (Argentina) 9-13 Nov 1987