

TH0300089

พปส.
OAEP -1-179

การวิเคราะห์หาปริมาณยูเรเนียมและธาตุโลหะปริมาณน้อย
ในตัวอย่างแก้วเหลืองโดยวิธีทางเคมี

โดย

อาภรณ์ บุษมงคล
เชาวน์ รอดทองคำ

กองเคมี

ธันวาคม 2536

สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ
กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

การวิเคราะห์หาปริมาณยูเรเนียมและธาตุโลหะปริมาณน้อย
ในตัวอย่างเค้กเหลืองโดยวิธีทางเคมี

THE DETERMINATION OF URANIUM AND TRACE METAL IMPURITIES
IN YELLOW CAKE SAMPLE BY CHEMICAL METHOD

อาภรณ์ บุษมมงคล
เชาวน์ รอดทองคำ

กองเคมี

ARPORN BUSAMONGKOL
CHOUVANA RODTHONGKOM

CHEMISTRY DIVISION

ธันวาคม 2536

DECEMBER 1993

สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ

OFFICE OF ATOMIC ENERGY FOR PEACE

กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

MINISTRY OF SCIENCE TECHNOLOGY AND ENVIRONMENT

“This report was prepared as an account of work sponsored by the Office of Atomic Energy for Peace (OAEP). Neither the OAEP, nor any of their employees, or any of their contractors, subcontractors, or their employees, makes any warranty, expressed or implied, or assumes any legal liability or responsibility for the accuracy, completeness or usefulness of any information, apparatus, product, or process disclosed, or represent that its use would infringe privately owned rights.

เอกสารฉบับนี้ จัดทำขึ้นโดยสำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ (พปส.) สำนักงานฯ ไม่ประกันความรับผิดชอบทางกฎหมายในเรื่องความแน่นอน ความสมบูรณ์ หรือประโยชน์ของ ข้อมูล เครื่องมือ ผลิตภัณฑ์ หรือกระบวนการใดๆ ที่เปิดเผยในเอกสารนี้”

ISBN 974-7400-30-8

พิมพ์เมื่อ พฤศจิกายน 2542

Printed November 1999

บทคัดย่อ

เนื่องจากเหล็กเหลืองสามารถนำไปผลิตต่อเป็นยูเรเนียมไดออกไซด์ชนิดนิวเคลียร์เกรด (UO_2) และยูเรเนียมเฮกซาฟลูออไรด์ (UF_6) ได้ โดยที่เหล็กเหลืองประกอบด้วยธาตุยูเรเนียมเป็นส่วนใหญ่และมีธาตุโลหะต่าง ๆ เจือปนอยู่ด้วย ซึ่งถ้าเหล็กเหลืองมีธาตุโลหะต่าง ๆ เจือปนอยู่ปริมาณสูง จะทำให้ยูเรเนียมไดออกไซด์ และ ยูเรเนียมเฮกซาฟลูออไรด์ที่ผลิตได้มีปริมาณธาตุโลหะเหล่านี้สูงด้วย ซึ่งจะมีผลรบกวนในการนำไปใช้ทำเป็นเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ จึงได้ทำการศึกษาวิเคราะห์ปริมาณธาตุยูเรเนียมและธาตุโลหะปริมาณน้อยจำนวน 25 ธาตุ คือ อลูมิเนียม แบเรียม บิสมัท คัลเซียม แคลเซียม โคบอลต์ โครเมียม คอปเปอร์ เหล็ก โพแทสเซียม ลิเทียม แมกนีเซียม แมงกานีส โมลิบดีนัม โซเดียม ไนโอเบียม นิกเกิล ตะกั่ว พลวง ดีบุก สตรอนเชียม ไทเทเนียม วานาเดียม สังกะสี และเซอร์โคเนียม ในตัวอย่างเหล็กเหลือง ซึ่งในการวิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียมนั้น ได้นำตัวอย่างมาละลาย สกัดแยกธาตุโลหะที่เจือปนออกไปด้วยสารละลาย Cupferon ใน Chloroform และวิเคราะห์ยูเรเนียมด้วยการไตเตรทกับโพแทสเซียมไดโครเมท ส่วนธาตุโลหะปริมาณน้อยนั้น ทำการวิเคราะห์โดยนำตัวอย่างมาละลาย สกัดแยกยูเรเนียมออกไปด้วยสารอินทรีย์ 2 ชุด คือ Tributyl Phosphate ใน Carbon-tetrachloride (สำหรับ 23 ธาตุแรก) และ N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine ใน Chloroform (สำหรับ 2 ธาตุสุดท้าย) และวิเคราะห์ธาตุโลหะด้วยเครื่องอะตอมมิคแอปซอพซันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (AAS) เปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินดักทีฟลีคอบเปลพลาสมา (ICP) โดยได้ศึกษาความแม่นยำและความเที่ยงตรงของการวิเคราะห์กับ สารมาตรฐานยูเรเนียมออกไซด์ด้วย

ABSTRACT

The purity of uranium cake is very critical in nuclear-grade uranium (UO_2) and uranium hexafluoride (UF_6) production. The major element in yellow cake is uranium and trace metal impurities. The objective of this study is to determine uranium and 25 trace metal impurities ; Aluminum, Barium, Bismuth, Calcium, Cadmium, Cobalt, Chromium, Copper, Iron, Potassium, Lithium, Magnesium, Manganese, Molybdenum, Sodium, Niobium, Nickel, Lead, Antimony, Tin, Strontium, Titanium, Vanadium, Zinc and Zirconium. Uranium is determined by Potassium/dichromate titration, after solvent extraction with Cupferon in Chloroform. Trace metal impurities are determined by solvent extraction with Tributyl Phosphate in Carbon-tetrachloride (for first 23 elements) and N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine in Chloroform (for last 2 elements), then analyzed by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) compared with Inductively Couple Plasma Spectrophotometers (ICP). The accuracy and precision are studied with standard uranium octaoxide.

1. คำนำ

เค้กเหลือง⁽¹⁾ (Yellow Cake) เป็นผลผลิตที่ได้จากกระบวนการแปรสภาพแร่ยูเรเนียมด้วยกรดหรือด่าง เค้กเหลืองที่ได้อาจอยู่ในรูปของแอมโมเนียมไดยูเรเนต [Ammonium diuranate, ADU, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$], โซเดียมไดยูเรเนต (Sodium diuranate, SDU, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$), แมกนีเซียมไดยูเรเนต (Magnesium diuranate, MDU, MgU_2O_7) หรือ ยูเรเนียมเปอร์ออกไซด์ (Uranium peroxide, $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับกรรมวิธีที่ใช้ผลิต Figure 1, 2, 3 และ 4 ตามลำดับ

โดยแร่ยูเรเนียม เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริก (Sulphuric acid) แล้วจะได้ยูเรนิลไตรซัลเฟต [Uranyl trisulphate, $(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3)^{2-}$] ซึ่งเมื่อให้ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียจะได้แอมโมเนียมไดยูเรเนต แต่ถ้าให้ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์จะได้โซเดียมไดยูเรเนต ถ้าให้ทำปฏิกิริยากับแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์จะได้แมกนีเซียมไดยูเรเนต ถ้าให้ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะได้ยูเรเนียมเปอร์ออกไซด์ ดังสมการ (2)

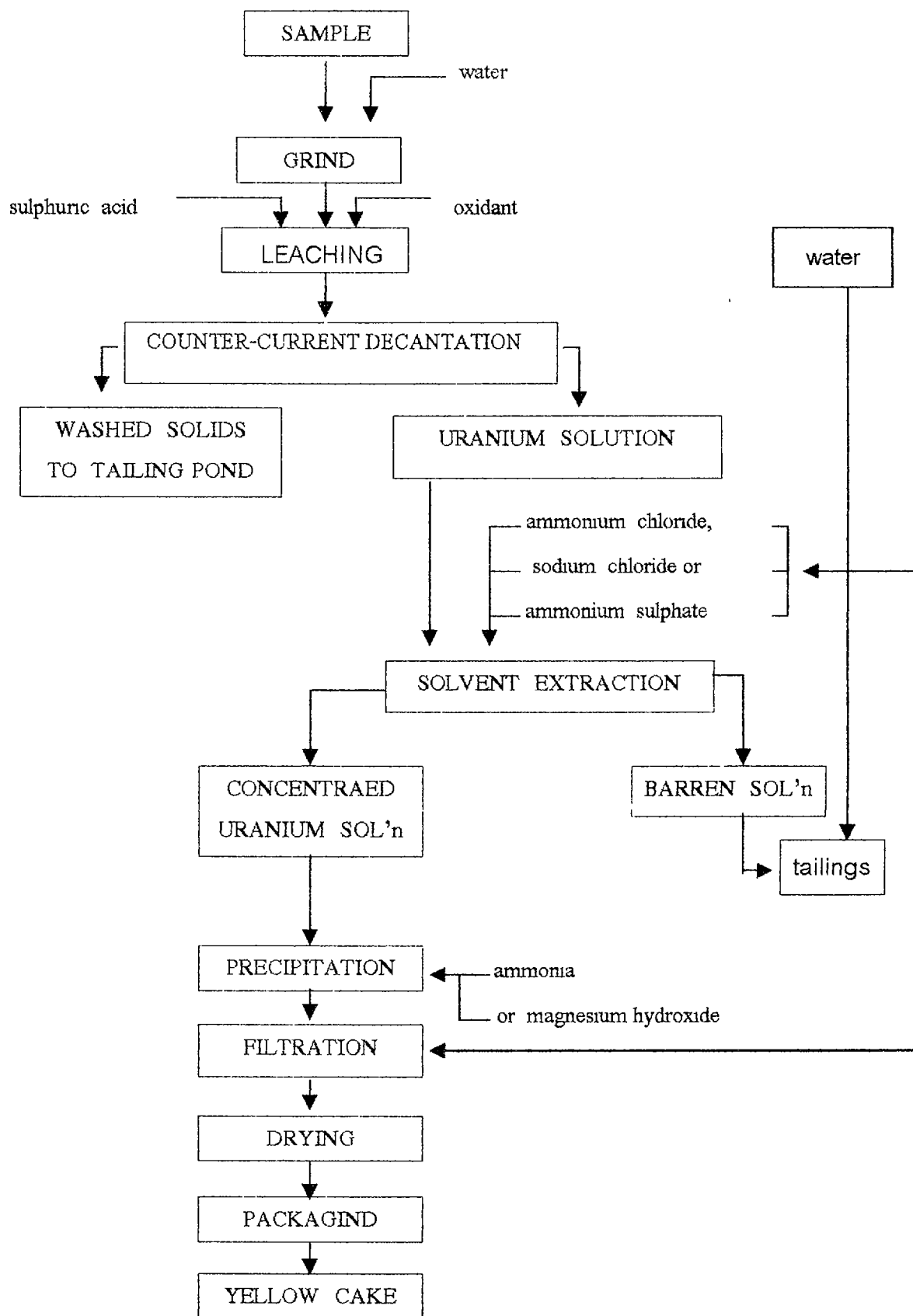


Figure 1 Solvent extraction for ADU and MDU

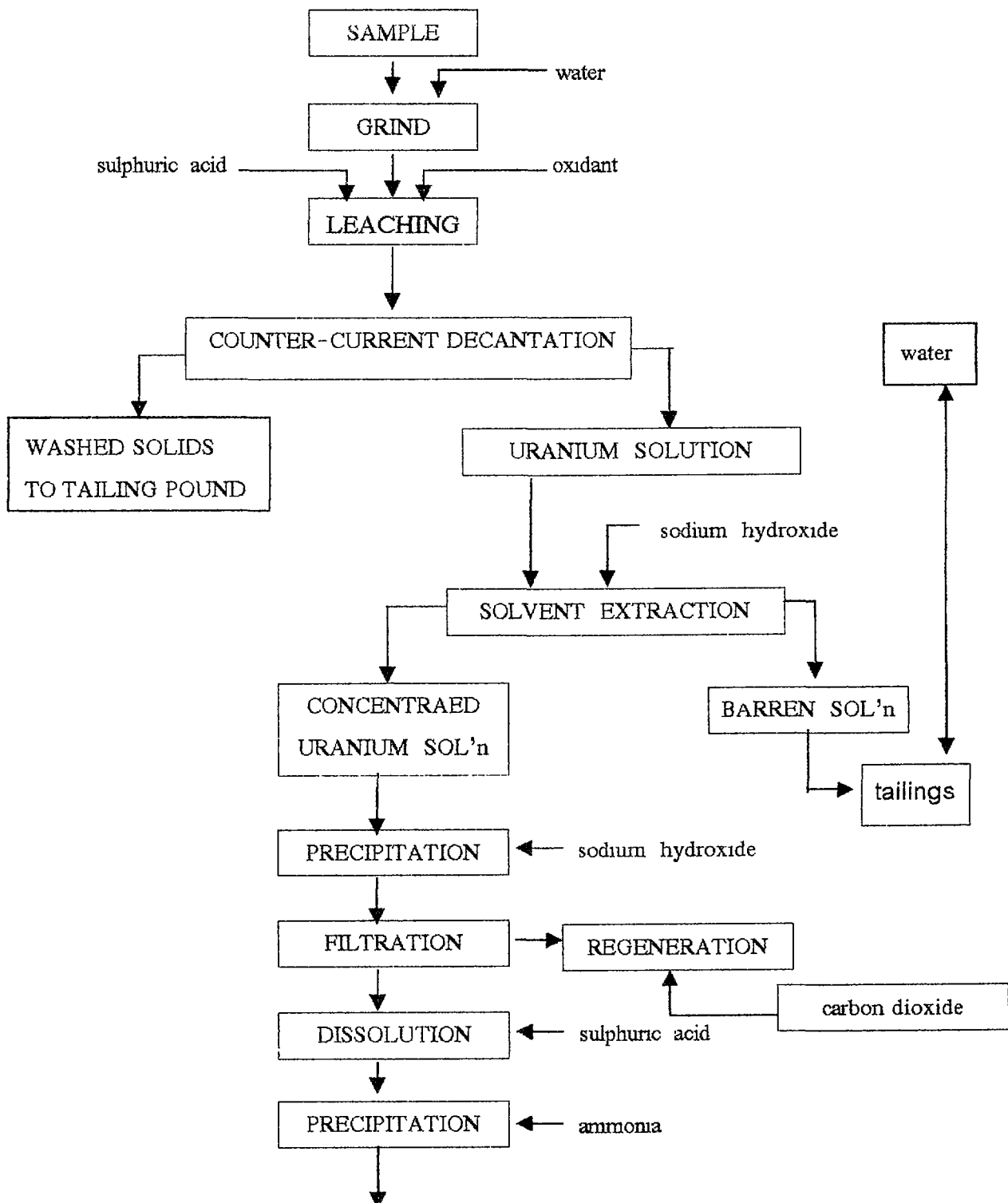


Figure 2 Solvent Extraction for SDU

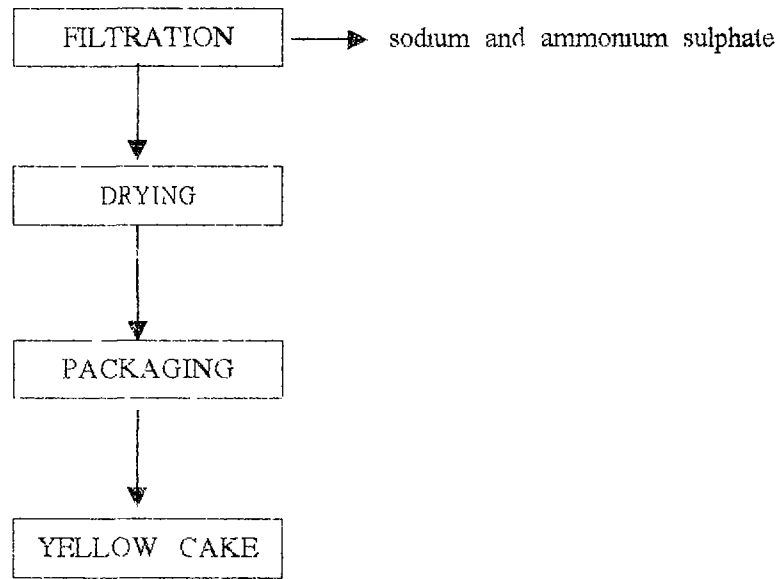


Figure 2 Continue

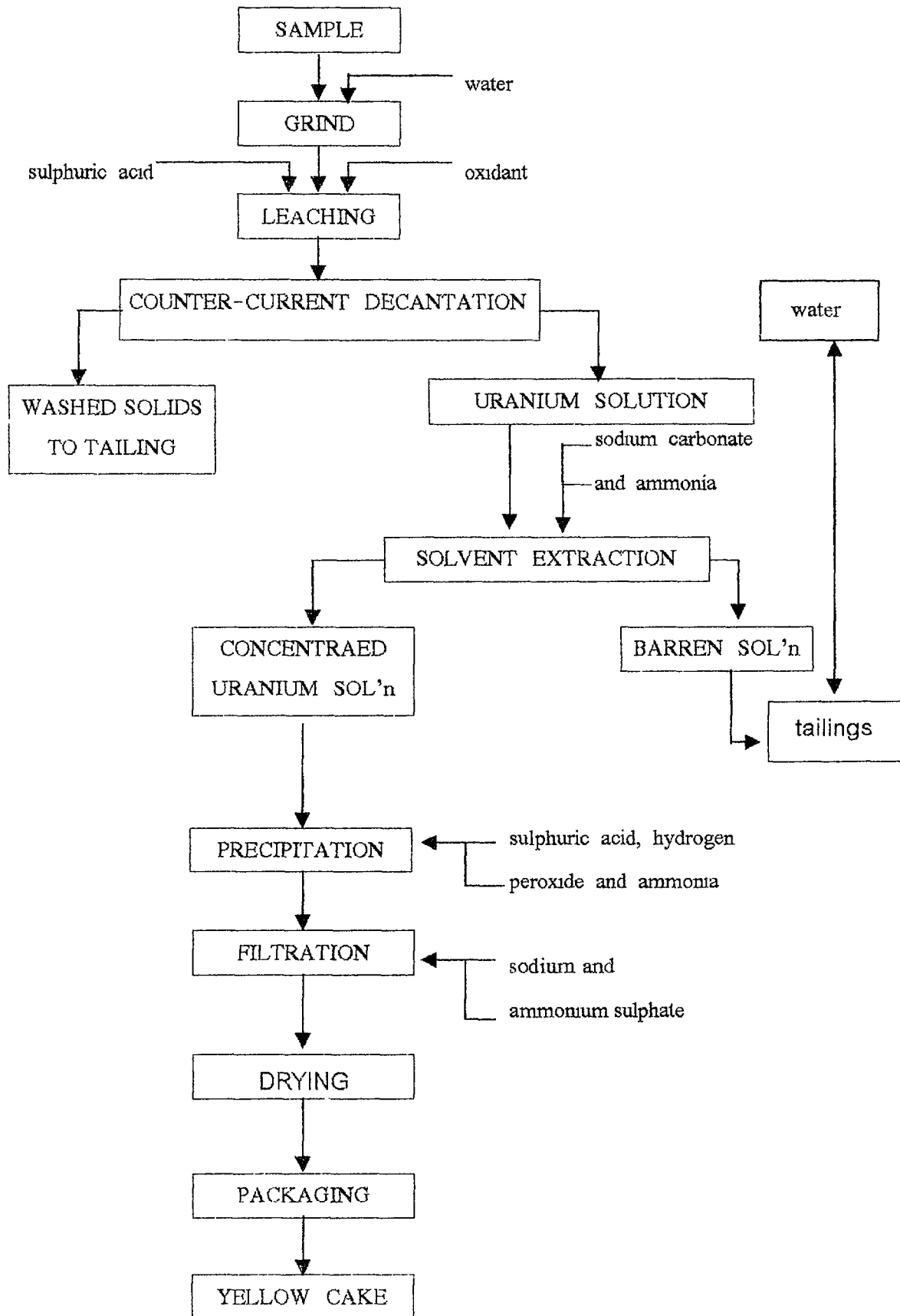


Figure 3 Solvent Extraction for Uranium peroxide

เค้กเหลืองจะประกอบด้วยธาตุยูเรเนียมเป็นส่วนใหญ่ซึ่งถ้าใช้กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) ในการผลิตเค้กเหลืองจะมีปริมาณยูเรเนียมออกไซด์ (U_3O_8) น้อยกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ แต่ถ้าใช้กระบวนการสกัด (solvent-extraction) ในการผลิตเค้กเหลืองจะมีปริมาณยูเรเนียมออกไซด์มากกว่า 85 เปอร์เซ็นต์ ส่วนประกอบที่เหลือจะเป็นธาตุต่าง ๆ Table 1⁽³⁾

โดยเค้กเหลืองที่ได้สามารถนำไปผลิตต่อเป็นยูเรเนียมไดออกไซด์ชนิดนิวเคลียร์เกรด (nuclear-grade uranium, UO_2) และยูเรเนียมเฮกซะฟลูออไรด์ (UF_6) ต่อไป Figure 4

ซึ่งถ้าเค้กเหลืองมีธาตุต่าง ๆ เจือปนอยู่ปริมาณสูงจะทำให้ยูเรเนียมไดออกไซด์และยูเรเนียมเฮกซะฟลูออไรด์ที่ผลิตได้มีปริมาณธาตุเหล่านี้สูงด้วย ซึ่งจะมีผลรบกวนในการนำไปใช้ทำเป็นเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ ปริมาณธาตุต่าง ๆ ที่กำหนดให้มีได้ในยูเรเนียมเฮกซะฟลูออไรด์ Table 2⁽⁴⁾

Table 2 Uranium Hexafluoride Quality

	Specification limits
Maximum vapor pressure of filled container at 200°F in pounds per square inch, absolute	73
Minimum weight percent of UF ₆ in material	99.5
Maximum mol percent of hydrocarbons, chlorocarbons, and partially-substituted halohydrocarbons	0.01
Maximum number of parts of elements indicated per million parts of total uranium .	
Antimony	1
Bromine	5
Chlorine	100
Niobium	1
Phosphorus	50
Ruthenium	1
Silicon	100
Tantalum	1
Titanium	1
Total number of parts of elements forming nonvolatile fluorides (having a vapour pressure of one atmosphere or less at 300°C), vapour pressure per million parts of total uranium, e.g. Al, Ba, Bi, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Ag, Na, Sr, Th, Sn, and Zr	300

Table 2 Continue

	Specification limits
Maximum number of parts of elements or isotopes indicated per million parts of ²³⁵ U	
Chromium	1500
Molybdenum	200
Tungsten	200
Vanadium	200
Uranium-233	500
Uranium-232	0.110
Maximum thermal neutron absorption of total impurity elements as equivalent parts of boron per million parts of total uranium	8

ดังนั้นจึงมีการกำหนดมาตรฐานปริมาณธาตุต่าง ๆ ที่มีอยู่ในเค้กเหลืองไว้ ถ้าตัวอย่างเค้กเหลืองใดที่มีปริมาณธาตุบางธาตุสูงกว่าที่กำหนดไว้จะทำให้ค่าในการซื้อขายเค้กเหลืองเปลี่ยนไป ในงานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาและพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียมและธาตุโลหะปริมาณน้อย (Trace Metal Impurities) จำนวน 25 ธาตุคือ อลูมิเนียม (Al) แบเรียม (Ba) บิสมัท (Bi) คัลเซียม (Ca) แคดเมียม (Cd) โคบอลต์ (Co) โครเมียม (Cr) คอปเปอร์ (Cu) เหล็ก (Fe) โพแทสเซียม (K) ลิเทียม (Li) แมกนีเซียม (Mg) แมงกานีส (Mn) โมลิบดีนัม (Mo) โซเดียม (Na) ไนโอเบียม (Nb) นิกเกิล (Ni) ตะกั่ว (Pb) พลวง (Sb) ดีบุก (Sn) สตรอนเชียม (Sr) ไทเทเนียม (Ti) วานเดียม (V) สังกะสี (Zn) และเซอร์โคเนียม (Zr) ในตัวอย่างเค้กเหลืองโดยใช้วิธีทางเคมี⁽⁵⁾ ซึ่งในการวิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียมนั้นได้นำตัวอย่างมาละลาย ทำการสกัดด้วยสารอินทรีย์เพื่อแยกธาตุโลหะที่เจือปนออกไป แล้วทำการวิเคราะห์ยูเรเนียมด้วยการไตเตรทกับโพแทสเซียมไดโครเมท ($K_2Cr_2O_7$) โดยใช้เครื่องไตเตรทอัตโนมัติ (Automatic titrator) ส่วนธาตุโลหะปริมาณน้อยนั้นได้ทำการวิเคราะห์โดยนำตัวอย่างส่วนใหม่มาละลาย แล้วทำการสกัดด้วยสารอินทรีย์เพื่อแยกยูเรเนียมออก แล้วทำการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (AAS) เปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินดักทีฟพลาสมาสเปกโตรเมตรี (ICP) โดยใช้สารอินทรีย์ 2 ชนิด ในการสกัดคือ Tributyl Phosphate ใน Carbon-tetrachloride และ N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine ใน Chloroform ในการทดลองนี้ได้ศึกษาชนิดของกรดที่ใช้ละลาย รวมทั้งความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยงตรง (precision) ของการวิเคราะห์กับสารมาตรฐานยูเรเนียมออกไซด์ด้วย วิธีนี้นอกจากจะใช้วิเคราะห์กับตัวอย่างเค้กเหลืองแล้วยังสามารถนำไปใช้ศึกษากับตัวอย่างที่เป็นยูเรเนียมตะตะฟลูออไรด์และยูเรเนียมเฮกซะฟลูออไรด์ได้อีกด้วย

สำหรับตัวอย่างที่นำมาศึกษาเป็นตัวอย่างเค้กเหลือง ซึ่งอยู่ในรูปของแอมโมเนียมไดยูเรเนต (ADU) จำนวน 5 ตัวอย่าง

2. เครื่องมือ และเคมีภัณฑ์

2.1 เครื่องมือ

เครื่องมือที่ใช้ประกอบด้วย เครื่องไตเตรทอัตโนมัติ (Automatic Titrator) ซึ่งใช้ฟลาตินิกัมเป็นอิเล็กโตรด เตาเผาไฟฟ้า เครื่อง Atomic Absorption Flame Emission Spectrophotometer (AAS) ซึ่งเป็นแบบ Hollow Cathode Lamp ของ NIPPON JARRELL ASH Model ASD-1A รุ่น AA-8500 ต่ออยู่กับ Computer ของ NEC (PC-8050 K) Printer ของ NEC (PC-8023-C) และเครื่อง Inductively Coupled Plasma (ICP) ของ SEIKO INSTRUMENTS รุ่น SPS-700 ซึ่งเป็นชนิด Monochromatic

2.2 เคมีภัณฑ์

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียมประกอบด้วยสารละลาย cupferon [Nitrosophenylhydroxylamine Ammonium salt, $C_6H_5N(NO)ONH_4$] ชั้น 6 เปอร์เซ็นต์ในน้ำ Chloroform ($CHCl_3$) สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) ชั้น 2 เปอร์เซ็นต์ สารละลายไทเทเนียมคลอไรด์ ($TiCl_3$) ชั้น 5 เปอร์เซ็นต์ สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ ($FeCl_3$) ชั้น 60 เปอร์เซ็นต์ และสารละลายผสม (mixed solution) ซึ่งเตรียมขึ้นโดยใช้ sulfamic acid 10 กรัม ละลายในน้ำ 500 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 28 มิลลิลิตร เติมกรดไนตริกเข้มข้น 71 มิลลิลิตร แล้วทำให้ได้ปริมาตรรวมเป็น 1000 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น

ส่วนการวิเคราะห์ธาตุโลหะปริมาณน้อยนั้นสารเคมีที่ใช้ประกอบด้วย Tributyl Phosphate (TBP), Carbon tetrachloride (CCl_4), N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine [N-BPHA, $C_{13}H_{13}NO_2$] และ Chloroform

นอกจากนี้ก็เป็นกรดชนิดต่างๆ ที่ใช้ในห้องทดลองซึ่งเป็นชนิดเกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent, A.R.) สำหรับสารมาตรฐานที่ใช้คือ ยูเรเนียมออกไซด์ออกไซด์ (U_3O_8) บริสุทธิ์ 99.99%

3. การทดลอง

3.1 การวิเคราะห์หาปริมาณยูเรเนียม

3.1.1 การหาค่าผลได้ทางเคมี (Chemical Yield)

3.1.1.1 การสกัดแยกและการวิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียม

นำสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นของยูเรเนียม 14 มิลลิกรัม ต่อ มิลลิลิตร มา 10 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ระเหยจนแห้ง ละลายตะกอน ด้วยกรดซัลฟูริก (1:9) 10 มิลลิลิตร ถ่ายสารละลายใส่กรวยแยกขนาด 200 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟูริก (1:9) อีก 40 มิลลิลิตร เติมสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตชั้น 2 เปอร์เซ็นต์ 1 หยด เติมสารละลาย cupferon ชั้น 6 เปอร์เซ็นต์ 20 มิลลิลิตร เติมคลอโรฟอร์ม 20 มิลลิลิตร แล้วนำไปเขย่า 2 นาที ปล่อยให้แยกชั้น 3 นาที จึงแยกเอาชั้นสารอินทรีย์ทิ้งไป นำชั้นสารละลายมาสกัดซ้ำอีกครั้งด้วย cupferon 1 มิลลิลิตร และคลอโรฟอร์ม 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำชั้นสารอินทรีย์ทิ้งไป ส่วนชั้นสารละลายถ่ายใส่บีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมกรดไนตริกเข้มข้น 20 มิลลิลิตร กรดเปอร์คลอริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร แล้วนำไประเหยจนแห้ง จึงนำมาเติมสารละลายผสม (mixed solution) 10 มิลลิลิตร นำไปอุ่นจนละลายจึงเติมสารผสมลงไปอีกให้ได้

ปริมาตรรวม 50 มิลลิลิตร และเติมสารละลายไทเทเนียมคลอไรด์ชั้น 15 เปอร์เซ็นต์ 5 มิลลิลิตร ปลอ่ยทิ้งไว้ 3 นาที ผ่านอากาศลงไปใ้ในสารละลาย 5 นาที เติมสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ชั้น 60 เปอร์เซ็นต์ 0.5 มิลลิลิตร แล้วจึงนำไปไตเตรทกับสารละลายโปรแตสเซียมไดโครเมทชั้น 0.1 นอร์มอล เพื่อหาค่าจุดสมมูลย์ของการไตเตรทโดยดูจากค่าความต่างศักย์ที่เปลี่ยนไปแผนผังการทดลองแสดงดัง Figure 3.1.1 1 1

3.1.1.2 การหาปริมาตรของโปรแตสเซียมไดโครเมทที่ใช้ไตเตรทกับสารมาตรฐานยูเรเนียม

นำสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นของยูเรเนียม 14 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรมา 10 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ระเหยจนแห้ง ละลายตะกอนด้วยสารละลายผสม 10 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายผสมให้ได้ปริมาตรรวมเป็น 100 มิลลิลิตร จึงนำไปไตเตรทกับสารละลายโปรแตสเซียมไดโครเมทเช่นเดียวกับข้อ 3.1.1.1

3.1.2 การทดลองกับตัวอย่างเค็กเหลือง

3.1.2.1 การสกัดแยกและการวิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียม

ซึ่งตัวอย่างเค็กเหลืองหนักประมาณ 0.5 กรัม ใส่ในถ้วยพลาสติกน้ม เติมกรดไนตริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร กรดเปอร์คลอริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร กรดซัลฟูริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร และกรดไฮโดรฟลูออริก 3 มิลลิลิตร นำไปอุ่นจนละลายและระเหยแห้ง แล้วทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.1.1.1 โดยเริ่มจากละลายตะกอนด้วยกรดซัลฟูริก (1 9) 10 มิลลิลิตร)

3.1.2.2 การหาปริมาตรของโปรแตสเซียมไดโครเมทที่ใช้ไตเตรทกับสารมาตรฐานยูเรเนียม

โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.1.1.2

3.1.3 การคำนวณหาปริมาณยูเรเนียม

ปริมาณยูเรเนียมคำนวณหาได้จากสมการ :-

$$\% U = \frac{V * f * 100}{S}$$

กำหนดให้ V = ปริมาตรของ $K_2Cr_2O_7$ ที่ใช้ไตเตรทกับตัวอย่าง (ml)

$$f = \frac{\text{น้ำหนักของสารมาตรฐาน U (g.)}}{\text{ปริมาตรของ } K_2Cr_2O_7 \text{ ที่ใช้ไตเตรทกับสารมาตรฐาน (ml.)}}$$

$$S = \text{น้ำหนักของตัวอย่าง (g.)}$$

3 2 การวิเคราะห์หาธาตุโลหะปริมาณน้อย

3 2 1 การหาค่าผลได้ทางเคมี

3.2.1.1 การสกัดแยกด้วย Tributyl Phosphate (TBP)

ในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V และ Zn นั้นใช้ TBP เป็นตัวสกัดแยก โดยซึ่งสารมาตรฐานยูเรเนียมออกตะออกไซด์หนักประมาณ 2 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมนกรดไนตริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร กรดเปอร์คลอริกเข้มข้น 3 มิลลิลิตร อุณหภูมิละลาย เติมนสารมาตรฐานของธาตุที่จะวิเคราะห์ลงไปธาตุละ 200 ไมโครกรัม นำไปประเหยจนแห้ง ละลายตะกอนด้วยกรดไนตริกชั้น 6 นอร์มอล 30 มิลลิลิตร ถ่ายใส่กรวยแยกขนาด 300 มิลลิลิตร เติมนกรดไนตริกชั้น 6 นอร์มอล อีก 70 มิลลิลิตรและ TBP 50 มิลลิลิตร นำไปเขย่า 2 นาที ปล่อยให้แยกชั้น 15 นาที จึงแยกเอาชั้นสารละลายเก็บไว้ ส่วนชั้นสารอินทรีย์นำมาเขย่ากับกรดไนตริกชั้น 6 นอร์มอล 30 มิลลิลิตร อีก 2 ครั้งแล้วนำชั้นสารอินทรีย์ทิ้งไป ส่วนชั้นสารละลายที่ได้ทั้งสองครั้งหลังให้นำไปรวมกับชั้นสารละลายที่ได้จากครั้งแรกแล้วนำมาสกัดซ้ำอีกครั้งด้วยสารผสมของ 20 เปอร์เซ็นต์ TBP ในคาร์บอนเตตระคลอไรด์จำนวน 50 มิลลิลิตร นำไปเขย่า 2 นาที ปล่อยให้แยกชั้น 15 นาที จากนั้นนำชั้นสารอินทรีย์ทิ้งไป ส่วนชั้นสารละลายนำมาสกัดด้วยคาร์บอนเตตระคลอไรด์ 25 มิลลิลิตร 2 ครั้งโดยใช้เวลาเขย่า 2 นาที ปล่อยให้แยกชั้น 10 นาที นำชั้นสารอินทรีย์ทิ้งไป ส่วนชั้นสารละลายถ่ายใส่บีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมนกรดเปอร์คลอริกเข้มข้น 3 มิลลิลิตร นำไปประเหยจนแห้ง ละลายตะกอนด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 4.4 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร และเติมน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตรรวม 50 มิลลิลิตร จากนั้น

จึงนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วย AAS โดยเตรียมสารละลายแบบลงค์ด้วยวิธีเดียวกัน แผนผังการทดลอง แสดงดัง Figure 3.2.1.1

เตรียมสารมาตรฐานยูเรเนียมออกตะออกไซด์ขึ้นอีก 1 ชุดแต่เติม สารมาตรฐานของธาตุที่จะวิเคราะห์ลงไปตัวเลข 100 ไมโครกรัม แล้วทำการทดลองเช่นเดียวกับ ข้างบน จากนั้นจึงนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ ICP

3.2.1.2 การสกัดแยกด้วย N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine (N-BPHA)

ในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ Nb และ Zr นั้นใช้ N-BPHA เป็น ตัวสกัดแยกโดยซึ่งสารมาตรฐานยูเรเนียมออกตะออกไซด์หนักประมาณ 1 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมกรดไนตริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร กรดเปอร์คลอริกเข้มข้น 3 มิลลิลิตร อุณหภูมิละลาย เติมสารมาตรฐานของธาตุที่จะวิเคราะห์ลงไปธาตุละ 200 ไมโครกรัม (สำหรับ ในการวิเคราะห์ด้วย AAS) และ 100 ไมโครกรัม (สำหรับในการวิเคราะห์ด้วย ICP) นำไป ประเหยจนแห้ง ละลายตะกอนด้วยกรดไฮโดรคลอริกขึ้น 10 นอร์มอล 20 มิลลิลิตร ถ่ายใส่กรวย แยกขนาด 100 มิลลิลิตร เติมกรดไฮโดรคลอริกขึ้น 10 นอร์มอล อีก 40 มิลลิลิตร และ 0.5 เปอร์เซ็นต์ N-BPHA ในคลอโรฟอร์มลงไป 20 มิลลิลิตร แล้วนำไปเขย่า 5 นาที ปล่อยให้แยกชั้น 5 นาที จึงแยกเอาชั้นสารอินทรีย์เก็บไว้ ส่วนชั้นสารละลายนำมาสกัดซ้ำด้วย 0.5 เปอร์เซ็นต์ N-BPHA ในคลอโรฟอร์ม 15 มิลลิลิตรอีกครั้ง โดยเขย่า 5 นาที ปล่อยให้แยกชั้น 5 นาที จากนั้นนำชั้นสารละลายทิ้งไป ส่วนชั้นสารอินทรีย์นำไปรวมกับครั้งแรกแล้วนำมาเติมกรดไฮโดร คลอริกขึ้น 10 นอร์มอล 20 มิลลิลิตร นำไปเขย่า 20 วินาที ปล่อยให้แยกชั้น 10 นาที แยกเอา ชั้นสารอินทรีย์ใส่ในถ้วยพลาสติกแห้งเก็บไว้ ส่วนชั้นสารละลายนำมาเติมคลอโรฟอร์ม 5 มิลลิลิตร เขย่าเล็กน้อย ปล่อยให้แยกชั้น 2 นาที จึงนำชั้นสารละลายทิ้งไป ส่วนชั้นสารอินทรีย์นำไปรวม กับส่วนที่แยกเก็บไว้ แล้วนำไปประเหยจนแห้ง เติมกรดไนตริกเข้มข้น 6 มิลลิลิตร นำไปประเหย จนแห้ง เติมกรดไนตริกเข้มข้น 6 มิลลิลิตร นำไปประเหยจนแห้ง เติมกรดไนตริกเข้มข้นอีก 5 มิลลิลิตร นำไปประเหยจนแห้ง แล้วนำไปเผาในเตาเผาไฟฟ้า (electric muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นาน 5 ชั่วโมง จึงนำออกมาเติมกรดไฮโดรฟลูออริก 1 มิลลิลิตร นำไปอุ่น จนแห้ง เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 4.4 มิลลิลิตร ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร และเติมน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตรรวม 50 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วย AAS และ ICP โดยเตรียมสารละลายแบบลงค์ด้วยวิธีเดียวกัน แผนผังการทดลองแสดงดัง Figure 3.2.1.2.1

3.2.2 การทดลองกับตัวอย่างเค็กเหลือง

ชั่งตัวอย่างเค็กเหลืองหนักประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยพลาสติกนม เติมกรดไนตริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร กรดเปอร์คลอริกเข้มข้น 3 มิลลิลิตร กรดไฮโดรฟลูออริก 5 มิลลิลิตร นำไปอุ่นจนละลายและระเหยจนแห้ง โดยเตรียมตัวอย่างเป็น 2 ชุด ชุดที่ 1 นำมาทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.2.1.1 ซึ่งใช้ TBP ในการสกัดแยกโดยเริ่มจากละลายตะกอนด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 6 นอร์มอล 30 มิลลิลิตร ส่วนชุดที่ 2 นำมาสกัดแยกด้วย N-BPHA โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.2.1.2 เริ่มจากละลายตะกอนด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10 นอร์มอล 20 มิลลิลิตร

3.2.3 การศึกษาหาชนิดของกรดที่เหมาะสมในการละลาย

ได้ทำการศึกษากับธาตุ Nb, Ti, V & Zr โดยชั่งสารมาตรฐานยูเรเนียมออกตะออกไซด์หนักประมาณ 1 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร 5 ใบ โดยแยกการทดลองออกเป็น 5 ชุดดังนี้

ชุดที่ 1 เติมกรดไนตริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร อุ่นให้ละลาย เติมสารมาตรฐานของธาตุที่จะวิเคราะห์ลงไป 100 ไมโครกรัม นำไประเหยจนแห้ง

ชุดที่ 2 เติมกรดไนตริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร กรดเปอร์คลอริกเข้มข้น 3 มิลลิลิตร อุ่นให้ละลาย เติมสารมาตรฐานของธาตุที่จะวิเคราะห์ลงไป 100 ไมโครกรัม นำไประเหยจนแห้ง

ชุดที่ 3 เติมกรดไนตริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1 มิลลิลิตร อุ่นให้ละลาย เติมสารมาตรฐานของธาตุที่จะวิเคราะห์ลงไป 100 ไมโครกรัม นำไประเหยจนแห้ง

ชุดที่ 4 เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10 มิลลิลิตร ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1 มิลลิลิตร อุ่นให้ละลาย เติมสารมาตรฐานของธาตุที่จะวิเคราะห์ลงไป 100 ไมโครกรัม นำไประเหยจนแห้ง

ชุดที่ 5 เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10 มิลลิลิตร ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1 มิลลิลิตร กรดเปอร์คลอริกเข้มข้น 3 มิลลิลิตร อุ่นให้ละลาย เติมสารมาตรฐานของธาตุที่จะวิเคราะห์ลงไป 100 ไมโครกรัม นำไประเหยจนแห้ง

นำตัวอย่างทั้ง 5 ชุด ไปทำการสกัดแยกด้วย N-BPHA โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.2.1.2 เริ่มจากละลายตะกอนด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10 นอร์มอล 20 มิลลิลิตร และเตรียมสารละลายแบลนด์ 5 ชุด เช่นเดียวกับตัวอย่าง แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วย ICP

4. ผลการทดลอง

ผลของการศึกษาความแม่นยำ (accuracy) ของวิธีวิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียม แสดงดัง Table 4.1 ซึ่งแสดงถึงการคำนวณเปอร์เซ็นต์ค่าผลได้ทางเคมีและเปอร์เซ็นต์ค่าความผิดพลาดไว้ โดยได้ทำการทดลองกับสารมาตรฐานยูเรเนียมออกตะออกไซด์

ผลการศึกษาความเที่ยงตรง (precision) ของวิธีวิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียมแสดงดัง Table 4.2 โดยได้ทำการทดลองกับตัวอย่างเค็กเกลือจำนวน 5 ตัวอย่าง และได้แสดงถึงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ไว้ด้วย

ผลการศึกษาความแม่นยำและความเที่ยงตรงของวิธีวิเคราะห์ธาตุปริมาณน้อยแต่ละตัว โดยวิธีการสกัดด้วย TBP และการสกัดด้วย N-BPHA แสดงดัง Table 4.3 โดยได้ทำการทดลองกับสารมาตรฐานยูเรเนียมออกตะออกไซด์ และวิเคราะห์ด้วย AAS เทียบกับ ICP

ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุโลหะปริมาณน้อยแต่ละตัวโดยวิธีการสกัดด้วย TBP และการสกัดด้วย N-BPHA แสดงดัง Table 4.4 โดยทำการทดลองกับตัวอย่างเค็กเกลือจำนวน 5 ตัวอย่าง และวิเคราะห์ด้วย ICP

ผลการศึกษาหาชนิดของกรดที่เหมาะสมในการใช้ละลายตัวอย่างแสดงดัง Table 4.5 โดยได้ทำการทดลองกับสารมาตรฐานยูเรเนียมออกตะออกไซด์แล้วเปลี่ยนแปลงชนิดของกรดที่ใช้ละลาย 5 ชนิด แล้วทำการวิเคราะห์ด้วย ICP

5. สรุปผลการทดลอง

ในการศึกษาวิธีวิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียมโดยใช้ TBP สกัดแยกแล้วนำไปไตเตรทกับ โพแทสเซียมไดโครเมตนั้น จากผลการทดลองกับสารมาตรฐานยูเรเนียมออกตะออกไซด์ดังใน Table 4.1 พบว่าได้ค่าผลได้ทางเคมีเฉลี่ยประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าความผิดพลาดอยู่ในช่วง 0.09-0.31 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังได้ตรวจสอบความเที่ยงตรงของวิธีวิเคราะห์ โดยทำการทดลองกับตัวอย่างเค็กเกลือ Table 4.2 พบว่ามีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.13-0.19 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่ากรรมวิธีนี้ให้ความแม่นยำและความเที่ยงตรงสูง⁽⁵⁾ แต่อย่างไรก็ตาม ถ้าในตัวอย่างมีธาตุ M^{+6} , Cu^{+2} , Sn^{+4} , W^{+6} , Mn^{+2} , Nb^{+5} , V^{+5} , Cr^{+6} , Fe^{+2} และ P^{+3} โดยมีแต่ละธาตุปนอยู่ด้วยในปริมาณมากกว่า 1 มิลลิกรัม แล้วจะทำให้ผลการวิเคราะห์ยูเรเนียมผิดไปได้

ส่วนวิธีวิเคราะห์ธาตุโลหะปริมาณน้อยนั้นจากผลการทดลองกับสารมาตรฐานยูเรเนียมออกตะออกไซด์โดยวิเคราะห์ด้วย AAS เทียบกับ ICP ดังใน Table 4.3 พบว่าส่วนใหญ่ได้ค่าผลได้ทางเคมีสูงเกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ โดยมีค่าความผิดพลาดอยู่ในช่วง 0.8-9.0 และ 0.8-6.7 เปอร์เซ็นต์ ในการวิเคราะห์ด้วย AAS และ ICP ตามลำดับ ซึ่งในการวิเคราะห์ธาตุ Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V และ Zn นั้นใช้ TBP ในการสกัดแยก แต่การวิเคราะห์ธาตุ Nb และ Zr นั้นใช้ N-BPHA ในการสกัดแยกเนื่องจาก TBP ไม่สามารถสกัดแยก Nb และ Zr ออกมาได้ ส่วน Table 4.4 เป็นผลการวิเคราะห์ธาตุโลหะปริมาณน้อยในตัวอย่างเค็กเกลือ ซึ่งพบว่าส่วนใหญ่แล้วจะมีปริมาณธาตุโลหะอยู่น้อยกว่า 1 ppm มีบางธาตุเท่านั้นที่มีปริมาณสูงกว่า 1 ppm

จากผลการศึกษาถึงชนิดของกรดที่ใช้ในการละลายตัวอย่างโดยได้ทำการทดลองกับสารมาตรฐานยูเรเนียมออกตะออกไซด์ และหาค่าผลได้ทางเคมีดัง Table 4.5 นั้นพบว่าสามารถใช้กรดไนตริก หรือกรดไนตริกกับกรดเปอร์คลอริก หรือกรดไนตริกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในการละลายตัวอย่างได้ เพราะได้ค่าผลได้ทางเคมีใกล้เคียงกัน แต่ถ้าใช้กรดไฮโดรคลอริกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ หรือกรดไฮโดรคลอริกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับกรดเปอร์คลอริก ละลายตัวอย่างแล้วจะได้ค่าผลได้ทางเคมีต่ำกว่า (ยกเว้นธาตุ Zr)

วิธีที่ใช้วิเคราะห์ยูเรเนียมและธาตุโลหะปริมาณน้อยที่ใช้ในการทดลองนี้ นอกจากจะใช้วิเคราะห์กับตัวอย่างเค็กเกลือแล้วยังสามารถนำไปใช้วิเคราะห์กับตัวอย่างที่เป็นยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ และยูเรเนียมเฮกซาฟลูออไรด์ได้อีกด้วย

Table 4.1 Recovery yield of uranium standard (U_3O_8)

STD	Added (g)	Found (g.)	Recovery (%)	Error (%)
S-1	0.140	0.14036	100.26	0.26
S-2	0.140	0.13985	99.89	0.11
S-3	0.140	0.14043	100.31	0.31
S-4	0.140	0.14017	100.12	0.12
S-5	0.140	0.13987	99.91	0.09
Average	0.140	0.14014	100.10	0.10

Table 4.2 Determination of uranium in yellow cake sample.

Code	Uranium (%)	σ_{n-1}	*RSD (%)
ADU-276	64.70	0.10	0.16
ADU-278	64.19	0.08	0.13
ADU-279	64.28	0.12	0.19
ADU-285	65.27	0.09	0.14
ADU-290	64.02	0.12	0.19

* RSD = Relative Standard Deviation

Table 4.3 Recovery yield of trace metal impurities in U_3O_8 standard by TBP and N-BPHA extraction.

Element	AAS Method (Added 200 ug.)			ICP Method (Added 100 ug.)		
	Found (ug.)	Recovery yield (%)	Error (%)	Found (ug.)	Recovery yield (%)	Error (%)
Al	196.7	98.4	1.6	101.7	101.7	1.7
Ba	196.0	98.0	2.0	100.8	100.8	0.8
Bi	189.8	94.9	5.1	105.5	105.5	5.5
Ca	185.0	92.5	7.5	104.5	104.5	4.5
Cd	195.0	97.5	2.5	97.8	97.8	2.2
Co	195.0	97.5	2.5	96.1	96.1	3.9
Cr	187.0	93.5	6.5	105.3	105.3	5.3
Cu	184.4	92.3	7.7	97.3	97.3	2.7
Fe	203.9	102.0	2.0	102.2	102.2	2.2
K	205.9	103.0	3.0	106.1	106.1	6.1
Li	198.0	99.0	1.0	94.3	94.3	5.7
Mg	184.5	92.3	7.7	101.8	101.8	1.8
Mn	194.0	97.0	3.0	99.7	99.7	0.3
Mo	194.0	97.0	3.0	102.0	102.0	2.0
Na	209.2	104.6	4.6	99.3	99.3	0.7
Nb	ND	-	-	95.8	95.8	4.2
Ni	193.2	96.6	3.4	97.9	97.0	2.1
Pb	218.0	109.0	9.0	106.0	106.0	6.0
Sb	183.0	91.5	8.5	93.3	93.3	6.7
Sn	185.3	92.7	7.3	94.5	94.5	5.5
Sr	188.0	94.0	6.0	98.8	98.8	1.2
Ti	184.5	92.3	7.7	97.4	97.4	2.6
V	198.3	99.2	0.8	99.2	99.2	0.8
Zn	185.5	92.8	7.2	104.4	104.4	4.4
Zr	ND	-	-	98.7	98.7	1.3

Table 4.4 Determination of trace metal impurities in yellow cake sample by TBP and N-BPHA extraction.

Element	Impurities in Yellow Cake Sample (ppm)				
	ADU-276	ADU-278	ADU-279	ADU-285	ADU-290
Ag	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Al	< 1	6.9	7.2	9.3	2.6
Ba	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Br	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ca	< 1	4.6	5.6	1.9	< 1
Cd	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Co	< 1	1.3	< 1	< 1	< 1
Cr	3.3	2.6	2.9	< 1	< 1
Cu	< 1	1.3	< 1	< 1	< 1
Fe	77	139	176	99	16
K	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Li	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Mg	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Mn	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Mo	5.6	7.1	6.6	2.6	3.0
Na	< 1	< 1	< 1	3.6	< 1
Nb	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ni	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Pb	4.6	2.9	3.6	1.9	1.6
Sb	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Sn	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Sr	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ti	4.7	4.3	5.7	< 1	< 1
V	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Zn	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Zr	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

Table 4.5 Recovery yield at different condition (%).

Element	HNO ₃	HNO ₃ +HClO ₄	HNO ₃ +H ₂ O ₂	HCl+H ₂ O ₂	HCl+H ₂ O ₂ +HClO ₄
Nb	91.16	93.57	92.36	31.88	32.32
Ti	96.38	94.93	95.74	71.06	75.50
V	91.96	95.41	94.22	78.72	77.52
Zr	99.22	97.52	96.38	95.35	94.40

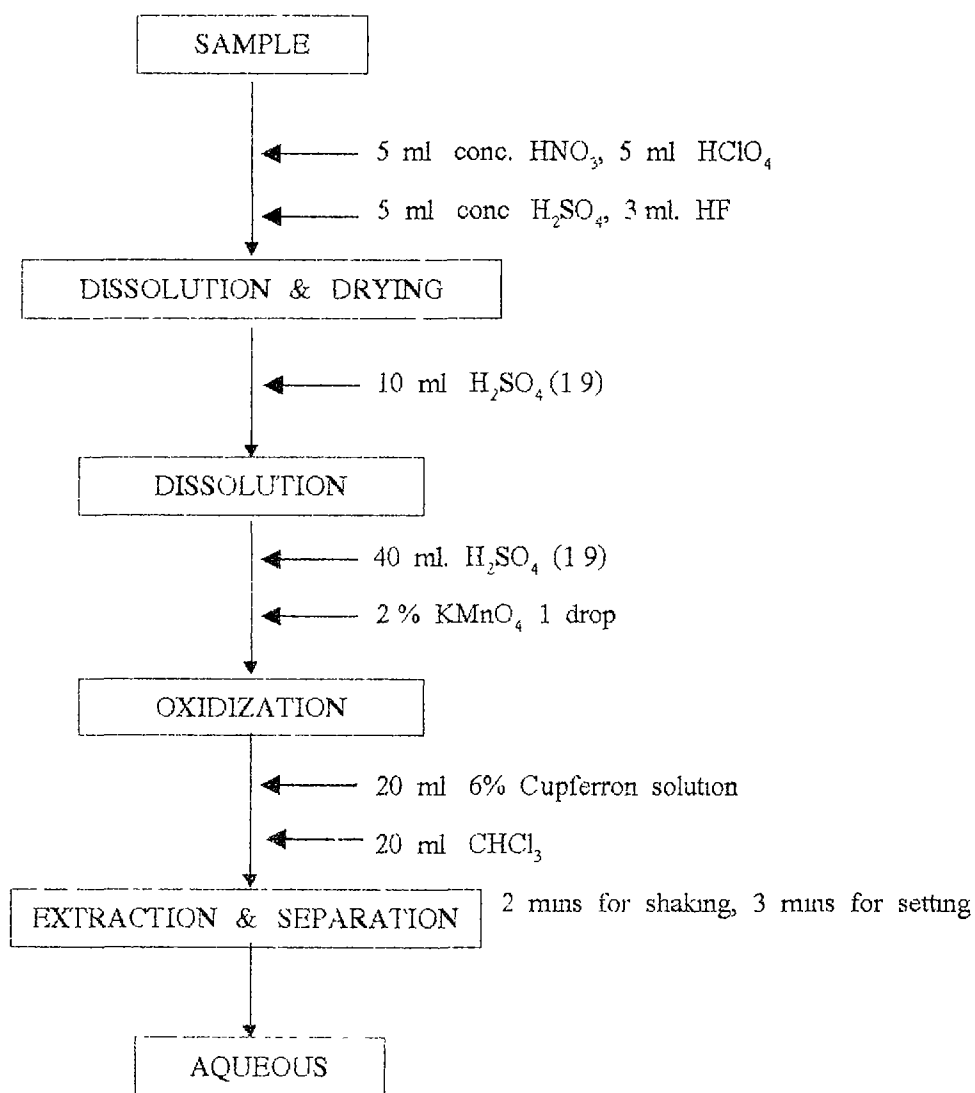


Figure 3 1.1.1 Flow diagram of solvent extraction for uranium analysis

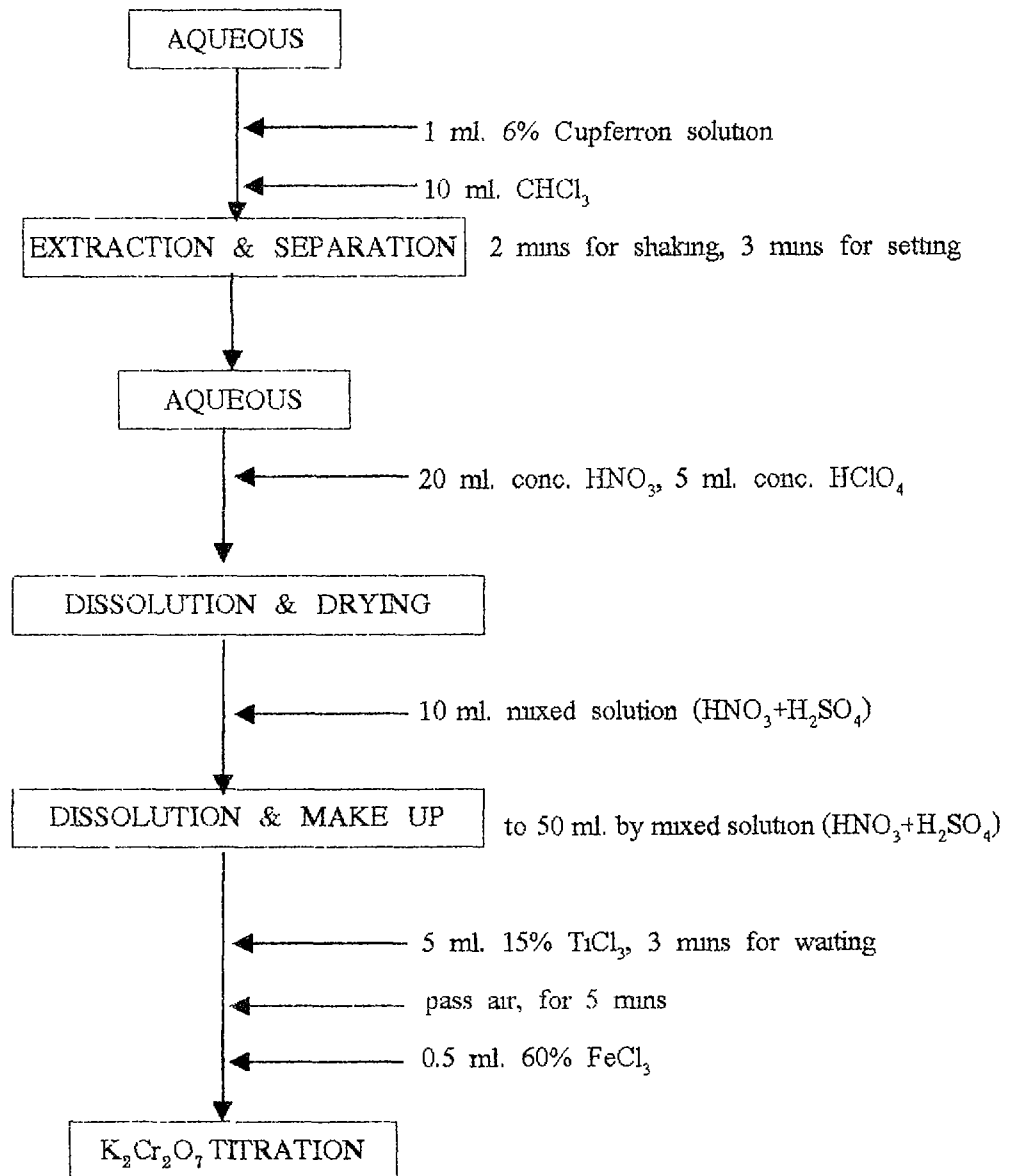


Figure 3.1.1.1 Continue.

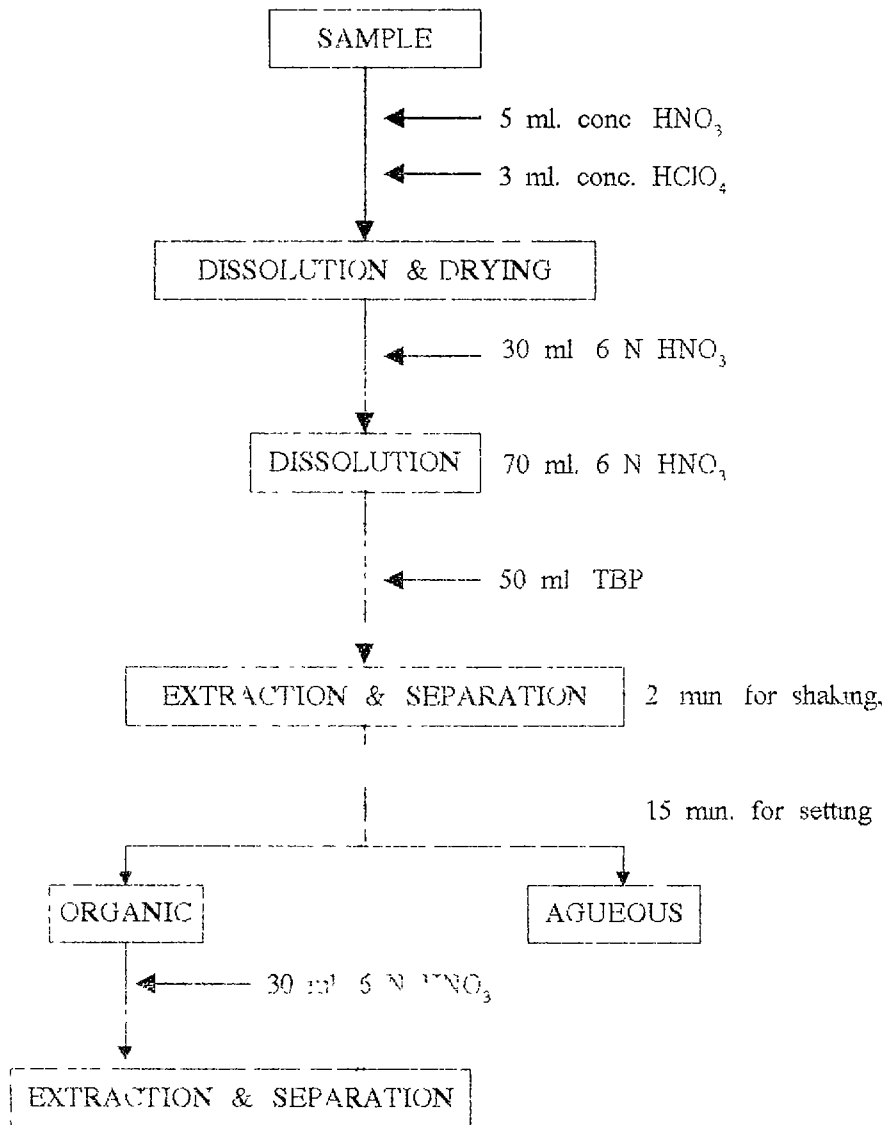


Figure 3 2 1 1 Flow diagram of solvent extraction of trace elements in yellow cake (ADU) by TBP

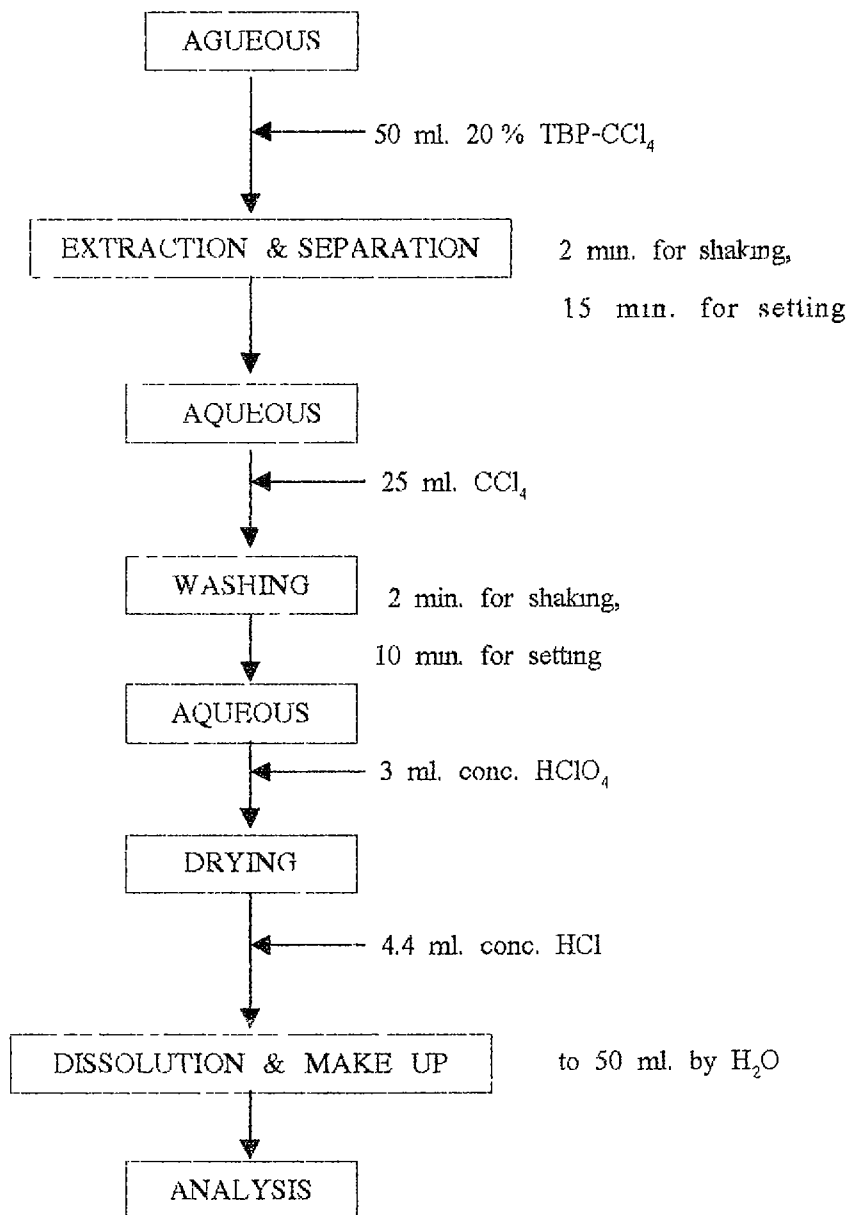


Figure 3.2.1.1 Continue.

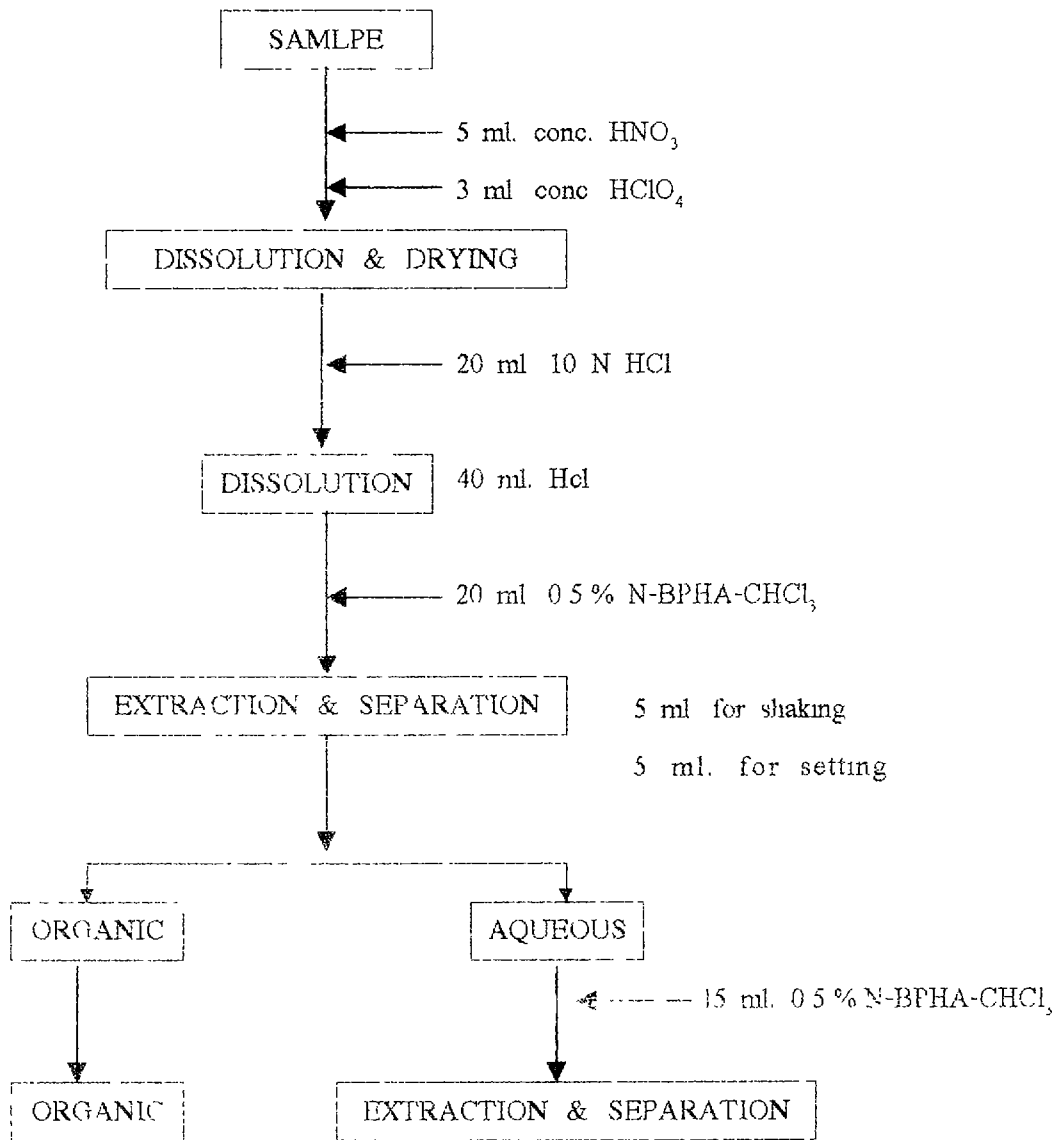


Figure 3.2 1 2 Flow diagram of solvent extraction of Nb and Zr in yellow cake (ADU)

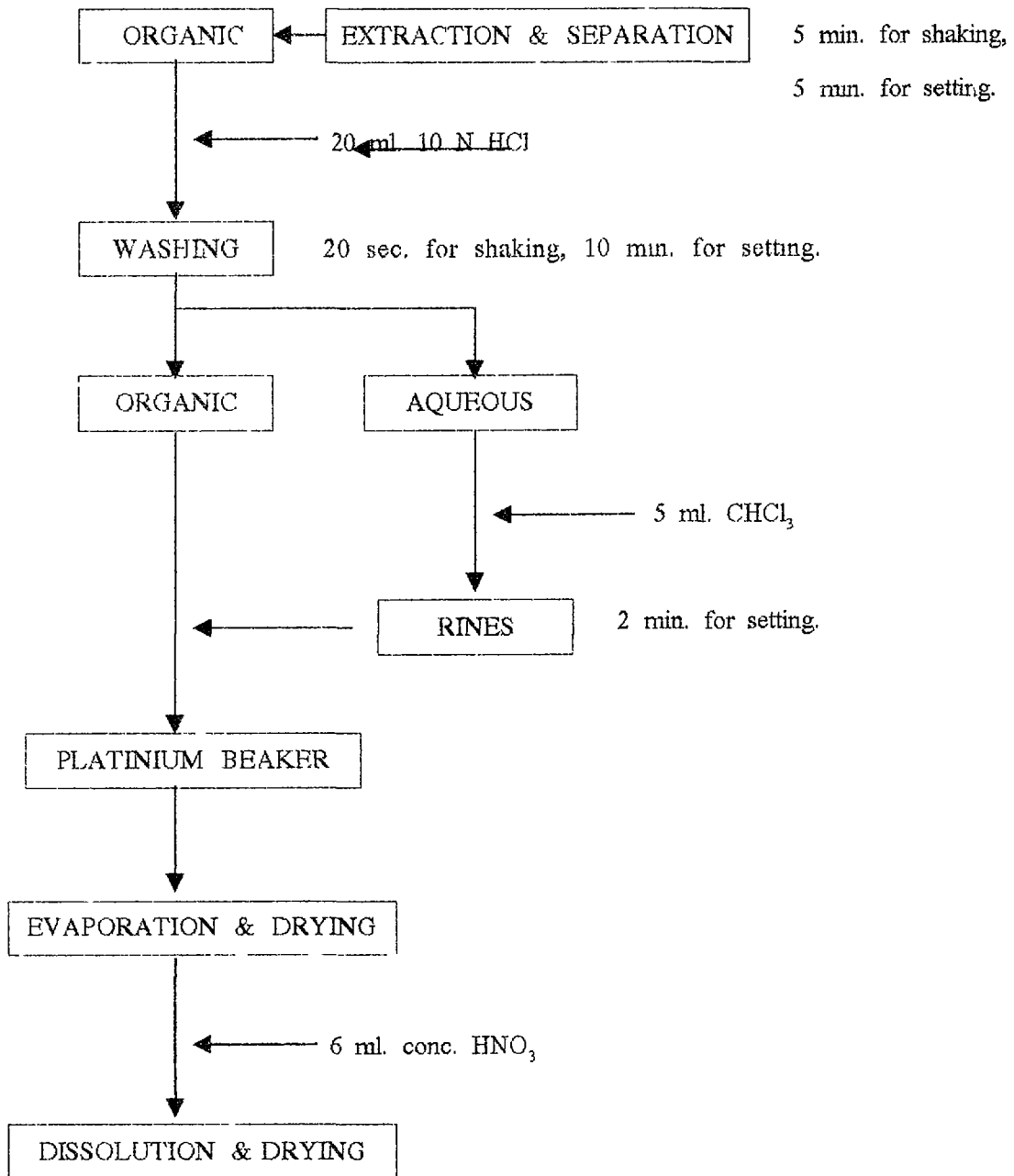


Figure 3.2.1.2 Continue.

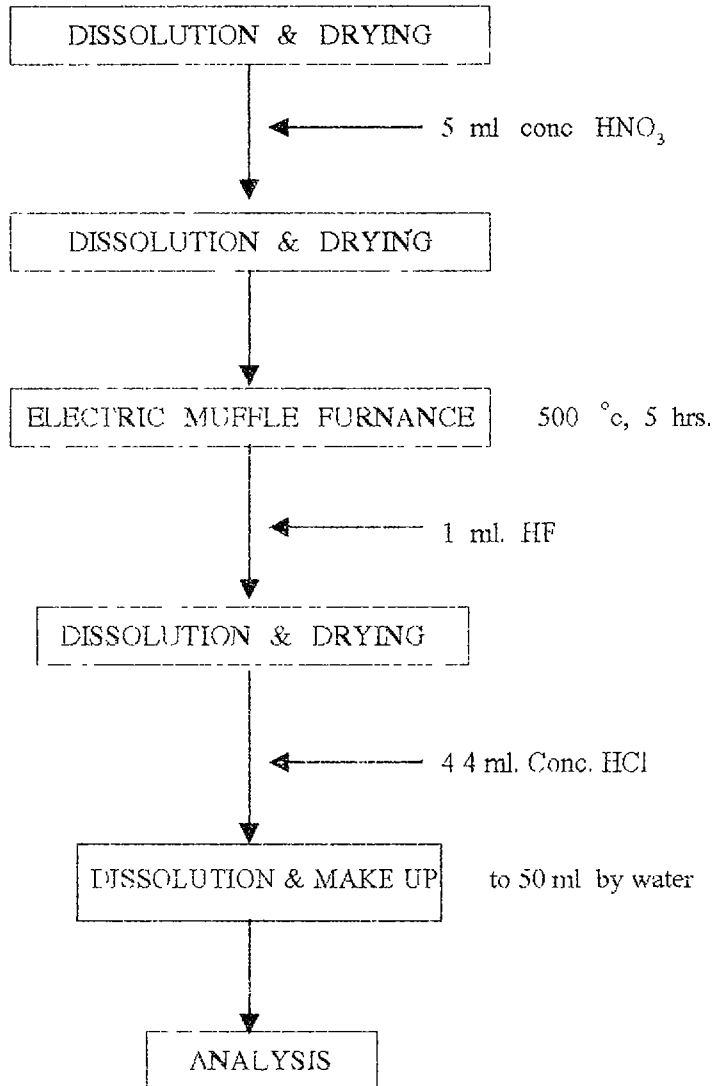


Figure 3 2 1 2 Continue.

เอกสารอ้างอิง

1. International Atomic Energy Agency Vienna, Production of Yellow Cake and Uranium Fluorides Proceeding of an Advisory Group Meeting Organized, 1980.
2. N. P. Galkin and B. N. Sudarkov (1966) Technology of Uranium Israel Program of Scientific Translation, Jerusalem : 24-25
3. Allman, M. B., Harris, J. A., and Bayly, M. G., (1968) Treatment of Rum Jungle Uranium Ore. in AIMM : 90-124.
4. Also Atomic Energy in Australia, 13 (3), 1970 : 22-38.
5. Alfredson, P. G. (1972) Review of Methods and Technology for the Production of Uranium Hexafluoride. Papers Presented to the AAEC Symposium on Uranium Processing Lucas Heights, AAEC/E238.
6. Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI 4053), 1971 January.