

SY9300227



## SCIENTIFIC DEMONSTRATION BULLETIN

FLUORIMETRIC DETERMINATION OF URANIUM

PREPARED BY:

DR. M. S. MOURAD

MR. A. TAYYAR

MRS. Z. HARIRI

MR. W. JOHA

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Prepared by  
M. S. Mourad

AECS-C/SDB50

JANUARY 1993

ATOMIC ENERGY COMMISSION

P.O. BOX 6091 DAMASCUS SYRIA

**We regret that some of the pages in the microfiche copy of this report may not be up to the proper legibility standards, even though the best possible copy was used for preparing the master fiche**

SY9300227

نشرة علمية توضيحية



تحليل اليورانيوم باستخدام طريقة الفلورة

اعداد :

الدكتور محمد سبيع مراد

السيد عبد الهادي طيار

السيدة زينب حريري

السيد وجيه جحا

قسم الكيمياء

كانون الثاني ١٩٩٣

هـ ط ذ س - ك / ن ع ت ٥٠

سورية - دمشق - ص.ب ٦٠٩١

مئة الطاعة الذرية

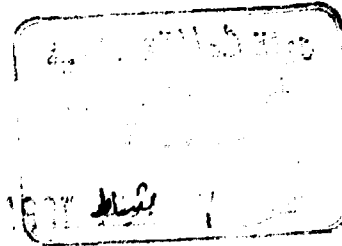
الجمهورية العربية السورية  
هيئة الطاقة الذرية

قسم الكيمياء

تحليل اليورانيوم باستخدام طريقة الفلورة

اعداد :

الدكتور محمد سبيع مراد  
السيد عبد الهادي طيار  
السيدة زينب الحريري  
السيد وجيه جحا



كانون الثاني ١٩٩٣

هـ ط ذ س - ك/ن ع ت ٥٠

حقوق النشر

يسمح بالنسخ والنقل عن هذه المادة العلمية للاستخدام الشخصي بشرط الاشارة الى المرجع،  
أما النسخ والنقل لأهداف تجارية فغير مسموح بهما الا بموافقة خطية مسبقة من ادارة  
الهيئة.

## المحتويات

٢	.....	مقدمة عامة . . . . .
٤	.....	١- المدخل الى تحديد اليورانيوم . . . . .
٥	.....	٢- لمحة تاريخية . . . . .
٥	.....	٣- البنية العامة لجهاز الطوريمتري . . . . .
٥	.....	٣-١: طيف الطلورة . . . . .
٦	.....	٣-٢: العلاقة بين شدة الطلورة والتركيز . . . . .
٧	.....	٣-٣: جهاز الطوريمتري . . . . .
١٠	.....	٤- العوامل المؤثرة في عملية تحديد اليورانيوم . . . . .
١٠	.....	٤-١: الحالة الكيميائية لليورانيوم في حبات مزيج المهر . . . . .
١٠	.....	٤-٢: مفعول الإخماد . . . . .
١٣	.....	٤-٣: ازالة مفعول الإخماد . . . . .
١٤	.....	٤-٣-١: ازالة مفعول الإخماد باستخدام الطريقة المباشرة . . . . .
١٥	.....	٤-٣-٢: طريقة التمديد . . . . .
١٨	.....	٤-٣-٣: طرائق الفصل الكيميائي . . . . .
١٩	.....	اولا- طريقة الترسيب . . . . .
١٩	.....	ثانيا- طرائق الكروماتوغرافيا الورقية . . . . .
٢٠	.....	ثالثا- طرائق التبادل الشاردي . . . . .
٢٠	.....	رابعا- طرائق الاستخلاص . . . . .
٢٠	.....	أ- شنائي ايتيل الايتري . . . . .
٢١	.....	ب- اسيتات الايتيل . . . . .
٢١	.....	ج- شلاشي بوتيل فوسفات . . . . .
٢٢	.....	د- شلاشي اوكتيل فوسفين اكسيد . . . . .
٢٢	.....	هـ- الامينات . . . . .
٢٢	.....	و- متيل ايزوبوتيل كيتون . . . . .
٢٤	.....	- عوامل الاذابة الملحية : . . . . .
٢٤	.....	- وجود بعض الانيونات . . . . .
٢٥	.....	- حجم الطور العنوي . . . . .
٢٦	.....	٥- مزايج المهر . . . . .

## الجزء العملي

٢٩	٦- تحديد اليورانيوم فلوريمتريا .....
٣٢	١-٦: تمهيد .....
٣٥	٢-٦: طرائق حل العينات .....
٣٥	١-٢-٦: طرائق اذابة العينات لتحديد اليورانيوم المتحرك .....
٤٢	٢-٢-٦: طرائق اذابة العينات لتحديد اليورانيوم الكلي .....
٤٦	٣-٦: الإجراءات التحليلية لتحديد اليورانيوم .....
٤٧	١-٣-٦: تحديد اليورانيوم القابل للاستخلاص بالمغز .....
٥١	٢-٣-٦: تحديد اليورانيوم الكلي في العينات المطلوبة .....
٥٢	- طريقة الإستخلاص .....
٥٢	- طريقة المعيار الداخلي .....
٥٤	- طريقة الاستقراء .....
٥٦	٣-٣-٦: تحديد اليورانيوم في المياه .....
٦٠	٤-٦: تشغيل جهاز الفلوريمتري .....
٦٠	١-٤-٦: لمحة عامة عن الجهاز .....
٦٥	٢-٤-٦: خطوات العمل لتشغيل جهاز الفلوريمتري .....
٦٧	٣-٤-٦: تحضير المنحنى العياري .....
٦٩	٧- ملاحظات عامة .....
٦٩	١-٧: دقة التحاليل الفلوريمترية .....
٧٢	٢-٧: صحة النتائج التحليلية .....
٧٥	٣-٧: الحساسية وحد الكشف .....
٧٨	المراجع .....

## تحليل اليورانيوم باستخدام طريقة الطلورة

يهدف هذا التقرير الى شرح طريقة تحديد اليورانيوم في العينات الجيولوجية والصخرية والبيولوجية والمياه ، وطريقة حل هذه العينات ومعالجتها .

لقد عرضنا في البداية وبشكل موجز الطرائق المختلفة المستخدمة في تحليل اليورانيوم، ثم عرضنا مبدا عملية التحليل بالطلورة ، والالجهزة المستخدمة لهذا الغرض . ومن ثم العوامل المختلفة المؤثرة في عملية التحليل ( التداخلات نتيجة وجود الشوائب ... الحموض المستخدمة مزائج الصهر ... ) ، وكيفية التغلب عليها لما في ذلك من اهمية كبيرة على نتيجة التحليل .

وتضمن الجزء العملي بعد ذلك بشيء من التفصيل، عرضاً لطرائق اذابة العينات المختلفة وعملية تحضيرها للقياس، ثم طريقة تشغيل جهاز الطلوريمترى ، ورسم المنحني العياري، واخيراً اهم العوامل المؤثرة في دقة التحليل وصحة النتائج .

## ١ - المدخل الى تحديد اليورانيوم

ادى استخدام اليورانيوم كمصدر هام للطاقة النووية، الى تطور تقنيات تحليل هذا العنصر بشكل سريع، وبخاصة تحليل الاثار القليلة منه، وادخال المبادئ التحليلية الحديثة: كالتنشيط النيتروني (neutron activation)، والنترون المتأخر (delayed neutron)، وتقليد اثار الانشطار النيتروني (fission track)، والتحليل بفلورة اشعة اكس. (X-ray fluorescence). كما تحسنت كثيرا طرائق التحليل الكلاسيكية لليورانيوم، كالطريقة الحجمية (volumetry)، ومقياس المطيافية الضوئية (spectro photometry)، وذلك بادخال الكواشف الحديثة والوسائل الجديدة المتطورة.

ونقرا لتباين الطرائق المذكورة والتي كانت لكل منها محاسنها ومساوئها، فقد وجد بان طريقة الطلوريمتري تجمع المواصفات التالية:

الحساسية العالية، و. لاجهزة البسيطة، وامكانية الاستخدام في الحقل، بالإضافة الى الموثوقية والسرعة وبكلفت منخفضة نسبيا ضمن حد الكشف (10<sup>-1</sup> ppm) بالنسبة للعينات الملبة والذي يعتبر كافيا لكل متطلبات الاستكشاف الجيوكيميائي، اضافة لقدرتها على اعطاء المعلومات التحليلية عن اليورانيوم الكلي واليورانيوم المتحرك (mobile uranium) القابل للإذابة بالحمض في عينات الرسوبيات الجيولوجية، والتربة والعينات الملبة، والذي يستخدم غالبا في زيادة التباين ( وهذا ما يهم الجيوكيميائيين) بين العينات الشاذة والعينات ذات السوية الدنيا (back ground)، هذا بالإضافة الى امكانية استخدام طريقة الطلوريمتري لتحديد اليورانيوم في المياه السطحية او الجوفية او مياه الانهار والينابيع والجداول، ضمن حد الكشف (1.0 PPb).

ولكن على الرغم من كون طريقة الطلوريمتري سهلة ومباشرة من الناحية النظرية، الا انها في غاية الدقة من الناحية العملية، خاصة وانها تعتمد بشكل كبير على الاهتمام الشخصي للمحلل في انجاز التحاليل ضمن سويات حدود الكشف والدقة المطلوب بهما، اضافة الى ان دقتها تتدهور كثيرا عند التراكيز المنخفضة جدا لليورانيوم.



## ٢-لمحة تاريخية

تعود قاهرة الفلورة الى القرن السادس عشر، الا ان اول دراسة جدية لها كانت من قبل Herschel في عام ١٩٤٥، وفي عام ١٩٥٢ استطاع العالم J.J.Stokers ان يستنتج القانون العام لهذه القاهرة، والذي ينص على ان اشعاعات الفلورة تحدث بشكل دائم عند اطوار موجية اكبر من اشعاعات الإشارة المؤدية لها. وقد اعطى لهذه القاهرة اسمها الحالي (فلورة) (Fluorescence).

وبعد ذلك تم الحصول على فلورة اكثر تالقيا، باستخدام مزيج من فلوريد الصوديوم واليورانيوم بنسبة 1:10 بعد تعريضه لسوء الاشعة فوق البنفسجية كما اثبت بان قمم الفلورة الرئيسية تتوضع في الجزء الالخضر - الممطر من طيف الفلورة عند طول الموجة (577-557 nm) على التوالي، وبيئت العديد من المحاولات لكثير من العلماء: بانه يمكن اعتبار فلورة اليورانيوم الصفراء كتاثير مميز لهذا العنصر، حيث تكون الفلورة الرئيسية عظمى عند 555 nm، في حين يكون معظم مجال الإشارة الضعيف عند حوالي 365nm، ولم يكتشف حتى الان وجود اي عنصر آخر يمكنه ان يعطي اشعاعا فوتيا قابلا للكشف عند شروط الإشارة والفلورة السابقين.

هذا وقد اكتشف العلماء وجود ظاهرة الإخماد (quench) الناتجة عن وجود مواد التداخل والمؤدية الى انقاص فلورة اليورانيوم، وسنأتي على تفصيل ذلك فيما بعد.

## ٣-البنية العامة لجهاز الفلورومتري

### ٣-١: طيف الفلورة

ان العديد من المركبات العنوية واللاعنوية ذات كالك فوتي، اي انها تصدر الطاقة بعد امتصاصها لإشعاع ذي تواتر معين (والذي يدعى بالتواتر العرج). فاذا حدثت هذه الظاهرة بزمان ثابت قابل للقياس اكبر من  $10^{-9}$  ثانية بين عمليتي الامتصاص واعادة الاصدار، دعيت

بالفسفرة phosphorescence . اما اذا كان ذلك الزمن من مرتبة  $10^{-9}$  -  $10^{-12}$  ثانية ، فتدعى عندئذ بالفلورة (fluorescence) . وبالتالي فان الفارق بين الظاهرتين يتجلى في الفارق الزمني بين عمليتي الإمتصاص واعادة الامدار للطاقة الفوتوية ، ولد اصطلح على تسمية كلا الظاهرتين بالتألق الفوتوي (Photoluminescence) .  
يمثل الشكل(1) الظاهرة التي تحدث في الجزئ خلال عملية الفلورة .



الشكل-1 الفلورة وانتقالات الامتصاص في الجزئ،

- N: مستويات الاهتزاز  
1: الحالة المثارة الاولى  
2: الحالة المثارة الثانية  
A: انتقالات الإمتصاص  
P: انتقال الفلورة  
P: انتقال الفسفرة

ك-2 : العلاقة بين شدة الفلورة والحركيز

تعطى شدة اشعاع الفلورة بالعلاقة التالية :

$$F = AI_0 - (1-10^{-RCL}) \quad (1)$$

حيث :

$F$ : شدة اشعاع الطلورة  
 $I_0$ : شدة الاشعاع الوارد  
 $A$ : الجزء الممتص من الاشعاع  
 $C$ : تركيز المادة المظلورة  
 $L$ : الكثافة الضوئية للمحلول.

$K$ : ثابت يتعلق بنوع المادة المدروسة والمحل وطول الموجة .  
وعندما يصبح الجداء  $KCL$  صغيرا (اصغر من 0.01) فانه يمكن كتابة العلاقة السابقة بالشكل التالي:

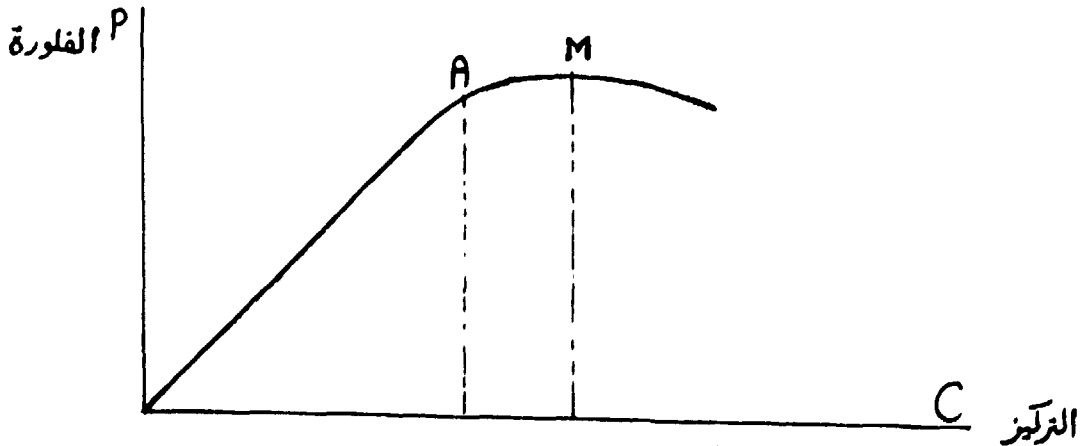
$$F = 2.3 A I_0 K.CL \quad (2)$$

$$F = K'.C \quad (3) \quad \text{او}$$

ونلاحظ من هذه العلاقة بان شدة الطلورة  $F$  تتناسب طرديا مع التركيز  $(C)$ . ويمثل  $K'$ : الثابت الكلي.

تعتبر المعادلة (2) صحيحة عند تطبيقها عمليا على التراكيز المنخفضة من المادة ( عدة اجزاء من المليون )، اذ عند التراكيز العالية فان المنحني ( فلورة ، تركيز ) سوف يتقوس ليصبح مقعرا باتجاه محور التراكيز، كما يمكن له ان يبدي في حالات معينة قمة عظمى (اي ان الطلورة ستتناقص عندما تزداد  $C$  الى اكبر من قيمة معينة ) .

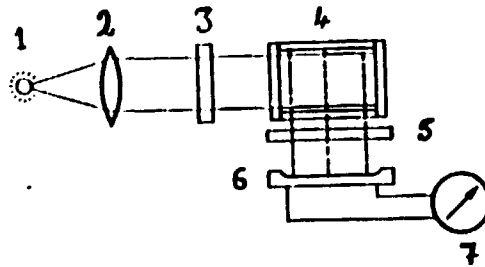
يظهر الشكل (2) تغير الطلورة بدلالة التركيز، ويلاحظ ان المنحني يمر من خلال القمة  $(M)$ ، وبالتالي فان المجال التحليلي المفيد من الناحية التطبيقية هو المجال المحدد بالنقطة  $(A)$ ، اذ ان المنحني ينحرف بقوة شديدة بعد تلك النقطة وبالتالي تنخفض حساسية الطلورة .



الشكل- 2 تغير الطلورة بدلالة التركيز

### ٢٢: جهاز الفلوريمتري

- يتألف جهاز الفلوريمتري المستخدم لتحديد اليورانيوم كميًا من الأجزاء الرئيسية التالية (الشكل 3).
- منبع للأشعة فوق البنفسجية U.V لإشارة الفلورة، ويكون عادة مباح وود (dooWood's lamp) أو مباح كزينون (Xenon) أو مباح بخار الزئبق (mercury vapor).
  - نظام ترشيح فوتي يتألف من مرشح أولي يسمح بمرور الضوء اللازم للإشارة، ومرشح ثانوي ينتقل بحيث يمتص الطاقة الشعاعية الأولية ويسمح بنفاذ اشعاع الفلورة فقط.
  - وحدة تحويل: عبارة عن مضاعف الكتروني - فوتوني (Photo multiplier) أو خلية فوتوية (Photo cell).
  - مقياس ظلماني (Galvanometer) لقياس التدفق الفوتوي.
- وهناك بعض الأجهزة التي تتضمن بالإضافة إلى ذلك عدسات من أجل التعديل المحرفي (Focus) للأشعة فوق البنفسجية ولإشعاع الفلورة.



- |                              |                          |
|------------------------------|--------------------------|
| 1- منبع للأشعة فوق البنفسجية | 5 - مرشح ثانوي           |
| 2- عدسات مكثفة               | 6- مضاعف الكتروني فوتوني |
| 3- مرشح أولي                 | 7- مقياس ظلماني          |
| 4- غرفة العينة               |                          |

الشكل - 3 جهاز الفلوريمتري

يتم تسجيل شدة اشعاع الفلورة بقياس الضوء المرار او الضوء المنعكس، الا ان المستخدم بشكل واسع هذه الايام هو نموذج الانعكاس Reflectance type وذلك للأسباب التالية :

- يمكن بهذه التقنية لقياس فلورة العينة مباشرة فمن ضمن الانصهار.

- عندما يخترق الضوء جزءا من سماكة العينة فقط، فان تاثيرات

التداخل المؤدية الى امتصاص الضوء وتشتته، تنخفض الى حد كبير.

- البنية الميكانيكية الاكثر بساطة لجهاز الفلوريمتري.

## ١ - العوامل المؤثرة في عملية تحديد اليورانيوم:

### ١.٤ : الحالة الكيميائية لليورانيوم في حبات مزيج المهر:

تعتمد اشارة فلورة اليورانيوم، على وجود اليورانيوم بتكافؤه السداسي على شكل  $UF_6$ ، حيث وجد ان مركبات اليورانيوم الرباعي (مثل  $UO_2, UF_4, NaUF_5$ ... الخ) لا تبدي اية فلورة، والفلورة التي يمكن ان تظهرها تنتج عن اكسدة  $U^{+4}$  الى  $U^{+6}$ .

هذا وقد وجد ايضا ان فلورة اليورانيوم لا تظهر، إلا إذا كان سداسي

فلور اليورانيوم منصهراً ضمن حبة مزيج المهر المؤلفة من:



### ٢.٤ : مفعول الاخماد:

يعرف مفعول الإخماد (the quenching effect) بأنه: التأثير الناتج عن مواد التداخل (شوارد موجبة او سالبة)، المؤدية الى انقاص فلورة اليورانيوم (المشار بضوء الاشعة فوق البنفسجية)، في حبات مزيج المهر (Flux)، وتدعى المواد المسببة لذلك (نتيجة امتصاصها للضوء او استهلاكها للفلوريد)، بالمخمّادات. تعطى درجة الاخماد بالعلاقة التالية

$$\phi = \frac{F}{F_0} \quad (1)$$

حيث:

$F_0$ : الفلورة غير المخمّدة لكمية معينة من اليورانيوم.

$F$ : الفلورة لنفس الكمية من اليورانيوم بوجود المخمّد.

ويتم حساب النسبة المئوية للإخماد (Q)، باستخدام العلاقة التالية:

$$Q = 100 (1 - \phi) \quad (2)$$

وتعرف امكانية الإخماد بأنها: كمية المخمّد المؤدية الى انقاص

الفلورة الاصلية بمقدار 10%، مع الاخذ بعين الاعتبار الى ان مزيج

المهر يتألف في هذه الحالة من: 5% NaF + 95% NaKCO<sub>3</sub>.

ويبين الجدول ( 1 ) مطهر الإخماد للعديد من العناصر التي درست من قبل بعض العاملين في هذا المجال.

ملاحظات	مزيج المهر	العناصر المخمدة
في حال وجودها في مزيج المهر بكميات تصل إلى عدة أجزاء من المئة .	NaF	Be, Ce, La, Th, P, Fe, Si, Mn Cu, Cd, Mn, Se, Cs, Zn, Ba, Li
في حال وجودها في مزيج المهر بكميات تصل إلى عدة أجزاء من الألف (10 <sup>-1</sup> %)	NaF	Ag, Hg, Pb, Bi, Cr, Co
تتداخل بشكل قوي .	85% NaF + 15% NaCl	Sb, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Fe, Pb Mn, Zn
تنقص بشدة الطلورة الناتجة عن 1 µgU	97.5% NaKCO <sub>3</sub> +2.5 % NaF	Ag, Au, Ce, Co, Cr, Fe, Cu, Mg Mn, Ni, Pb, Pt, Th, Zn
ان وجود العنصر بكمية من 1-10 µg يؤدي إلى انقاص الطلورة بمقدار 10%	90% NaKCO <sub>3</sub> +10% NaF	Cr, Mn, Co, Ni, La, Ag, Pt, Au Pb, Ce, Pr, Nd
وجود العنصر بكمية 10-50 µg ينقص الطلورة بمقدار 10%	90% NaKCO <sub>3</sub> +10% NaF	Fe, Cu, Zn, Sn, Th
وجود العنصر بكمية 50-1000 µg ينقص الطلورة بمقدار 10%	90% NaKCO <sub>3</sub> +10% NaF	Ti, W
تمثل الأرقام الموضوعة ضمن قوسين النسبة المئوية لكمية العنصر المسموح وجودها	91% NaKCO <sub>3</sub> +9% NaF	Co(10 <sup>-6</sup> ), Cr(10 <sup>-5</sup> ), Ag, Bi, Ni Mn, Pb, Ce(10 <sup>-4</sup> ), Fe, Al, Zn SiO <sub>2</sub> , Pt(10 <sup>-3</sup> ), Mg, Ca, Mo, Hg, V(10 <sup>-2</sup> ), Sn(10 <sup>-1</sup> ), P(1), Cu.
تمثل الأرقام الموضوعة بين قوسين النسبة المئوية للإخماد الناتج عن 1 µg من العنصر	98% NaF +2% LiF	Cr <sup>3+</sup> (20), Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (15), Mn <sup>2+</sup> (12) Fe <sup>3+</sup> (2), Co <sup>2+</sup> (8), Ni <sup>3+</sup> (3) Ca <sup>2+</sup> (0.05), Ag, Au, Ce, Co, Cr, Cu
إن وجود هذه العناصر بكميات برتبة (µg) يؤدي إلى تأثيرات إخماد واضحة .	98% NaF +2% LiF	Fe, Mn, Ni, Pb, Th

الجدول - 1 : مطهر الإخماد لبعض العناصر.

يلاحظ من الجدول، وجود اتفاق عام على مفعول الأحماد لبعض العناصر. حيث يعتبر بعضها كمعدن قوية نسبياً مثل Cr, Co، بغض النظر عن التركيب الكيميائي لمزيج الصهر، وبعضها كمعدن ضعيفة نسبياً مثل W, Ti. واستناداً إلى ذلك، يمكن اعتبار الثوريوم من المعدنات الأولية جداً لليورانيوم، إذ يكفي أن يتواجد في صحن الإنصهار بكمية  $15 \mu\text{g}$  فقط، لكي يخلط فلورة اليورانيوم بمقدار 10%. كما نلاحظ ذلك من الجدول (2):

الأحماد %	الثوريوم في الصحن (g)
88	6090
85	3050
82	1520
75	760
68	380
60	190
48	95
34	48
25	21
10	15

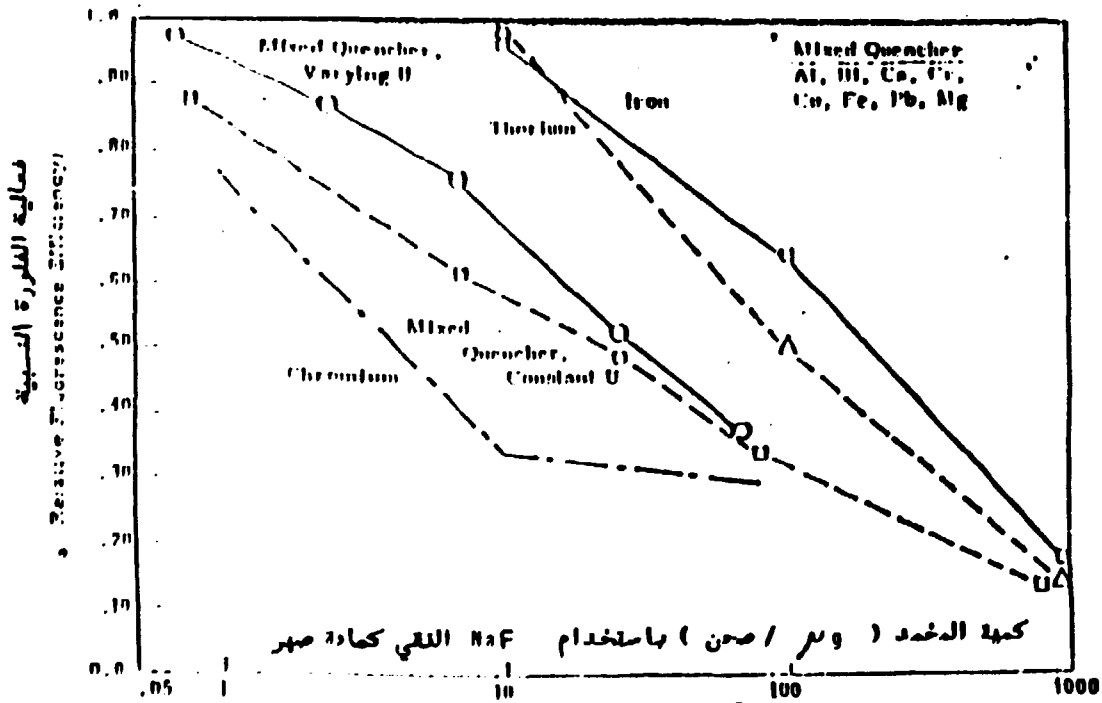
الجدول - 2، مفعول الأحماد لفلورة اليورانيوم بواسطة الثوريوم هذا وقد وجد العديد من الدارسين، أن مفعول الأحماد يعتمد على تركيز المعدن في حبة مزيج الصهر فقط، ولا يتعلق بنسبة اليورانيوم إلى المعدن (الخلتين 4 و 5).

تعتبر هذه النتيجة، حجر الأساس الذي تعتمد عليه كل من طريقة المعيار الداخلي، وطريقة التمهيد، في تمحيص مفعول الأحماد للعديد من العناصر على فلورة اليورانيوم، دون اللجوء إلى عمليات الفصل الكيميائية لتلك العناصر.

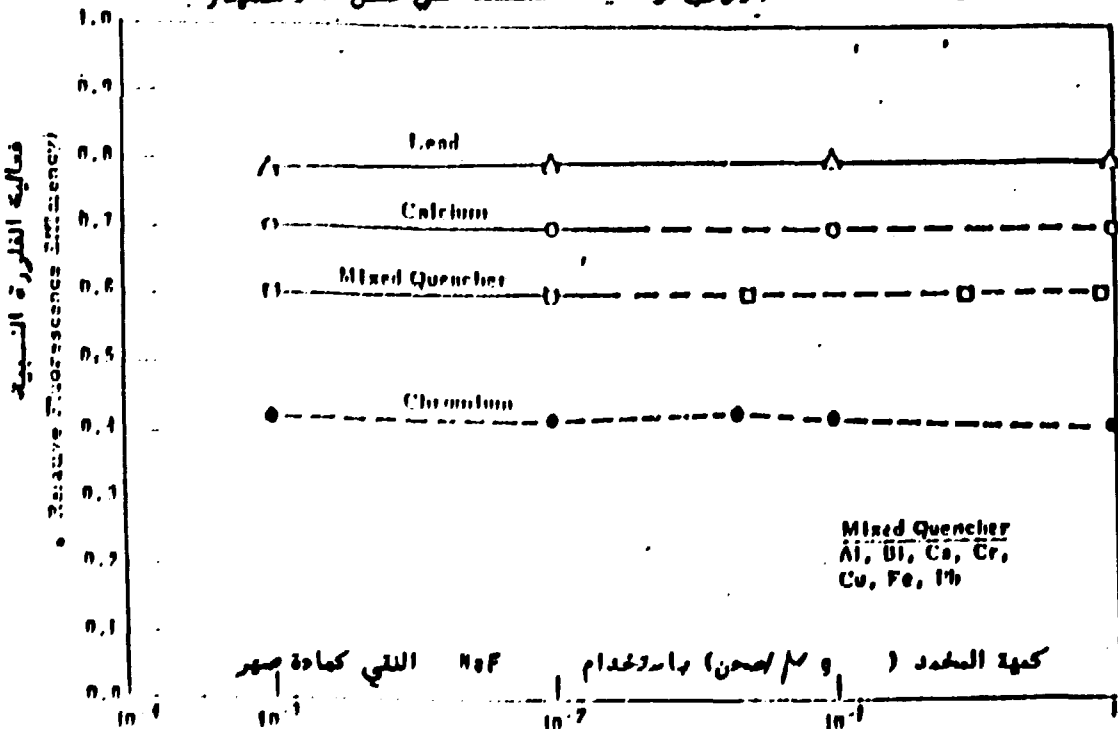


يمكن التغلب على التأثير السلبي لمخمول الإخماد بثلاث طرق مختلفة هي :

- الطريقة المباشرة (او المعيار الداخلي Internal standard).
- طريقة التخميد.
- طريقة العمل الكيميائي.



الشكل-4 العلاقة بين كمية المخمد في صحن الانصهار.



الشكل-5 العلاقة بين كمية اليورانيوم في صحن الانصهار.

لكذا : ازالة مفعول الاخماد باستخدام الطريقة المباشرة :

تعتمد هذه الطريقة على مبدئين اساسيين هما :

- استقلالية فلورة اليورانيوم ومفعول الإخماد عن عملية اعادة المهر للحبة ، ( المتشكلة نتيجة مهر العينة الحاوية على اليورانيوم والمخمد مع مزيج المهر).

- عدم اعتماد مفعول الاخماد على نسبة اليورانيوم الى المخمد في العينة المدروسة ، (اي ان الكمية المضافة من اليورانيوم كمعيار داخلي الى الحبة ، سوف تخمد بنفس الدرجة التي يتم فيها اخماد اليورانيوم الموجود اصلا في الحبة ).

ويتم تطبيق هذه الطريقة باحد الاجرائين التاليين :

- يتلخص الاجراء الاول ، في تحضير حبة من العينة المجهولة وقياس فلورتها ، ثم اضافة كمية معلومة من اليورانيوم اليها كمعيار داخلي ، واجراء عملية التبخير حتى الجفاف ومن ثم اعادة عملية المهر وقياس الفلورة من جديد .

- اما الاجراء الثاني ، فيتضمن تحضير حبتين من العينة المجهولة ، اضيف الى احدهما كمية معلومة من اليورانيوم كمعيار داخلي ، وقياس فلورتهما .

ويتم تصحيح نتيجة تحليل اليورانيوم فلوريمتريا في كلا

الاجراءين ، باستخدام الميغفة التالية :

$$\mu gU = \frac{F_1 \times \mu gS}{F_2 - F_1} \quad (1)$$

حيث  $\mu gU$  : كمية اليورانيوم الحقيقية الموجودة في العينة .

$\mu gS$  : كمية اليورانيوم المضافة كمعيار داخلي .

$F_1$  : فلورة العينة .

$F_2$  : فلورة العينة بعد اضافة اليورانيوم اليها .

وقد وجد ان هناك عدد من العوامل قد تؤثر في هذه الطريقة ،  
فكمية اليورانيوم المضافة تلعب دورا هاما في النتائج التحليلية ،  
حيث عُرِّفت الكمية التي يجب ان تضاف، بانها الكمية التي تؤدي للحصول  
على قيمة عظمى للظورة، وهي تعادل:  $2.5 \times$  كمية اليورانيوم المضافة  
للظورة الاولية للعينه. على ان لا تزيد كمية اليورانيوم المضافة الى  
الحبة الواحدة عن  $5 \mu\text{g}$  ، اما العامل الثاني الذي يلعب دورا هاما ايضا،  
فيعتمد على الدرجة المطلقة لعملية الإخماد نفسها ، وقد تم الحصول الى  
ان عملية التصحيح تكون ممكنة، فقط عندما لا تزيد نسبة الخمد للظورة عن  
55-60 %، حيث تصبح النتائج منخفضة بشكل دائم فوق تلك القيمة (الشكل 6).  
هذا وتعتبر الطريقة موثوقة ضمن المجال من ( 200 - 5000 )  
ميكروغرام /غ من اليورانيوم.

#### ٢-٢ : طريقة التمديد:

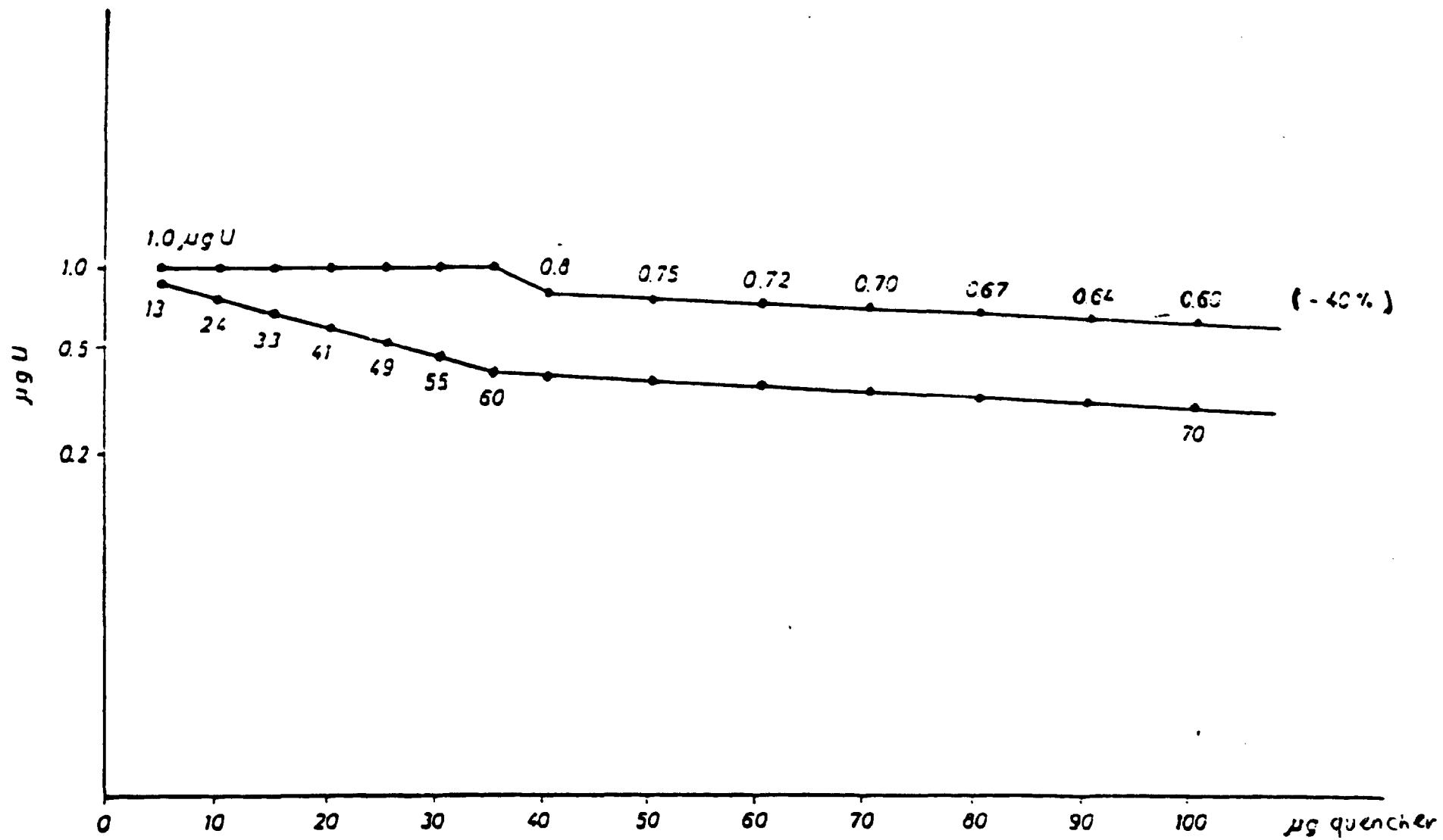
وجدنا سابقا بان درجة الاخماد تتعلق فقط بتركيز الخمد في  
الحبة ، ولا علاقة لها بتركيز اليورانيوم ، وبالتالي فاذا استطعنا تمديد  
محلل العينة بشكل كاف ، فان مفعول الاخماد سيتناقص الى الحد الادنى  
له ، يدعم ذلك ، الحليقة القاثة بان : العمل التخميدي لمادة الخمد  
يتناقص بمقدار اكبر بكثير من تناقص فلورة اليورانيوم. وهذا هو في  
الواقع مبدا طريقة التمديد.

يمكن اجراء هذه الطريقة باحد الاجراءين التاليين :

- تقليل حجم سائل العينة المستخدم في تشكيل حبة مزيج المهر.

- زيادة كمية مزيج المهر PLUX المستخدم.

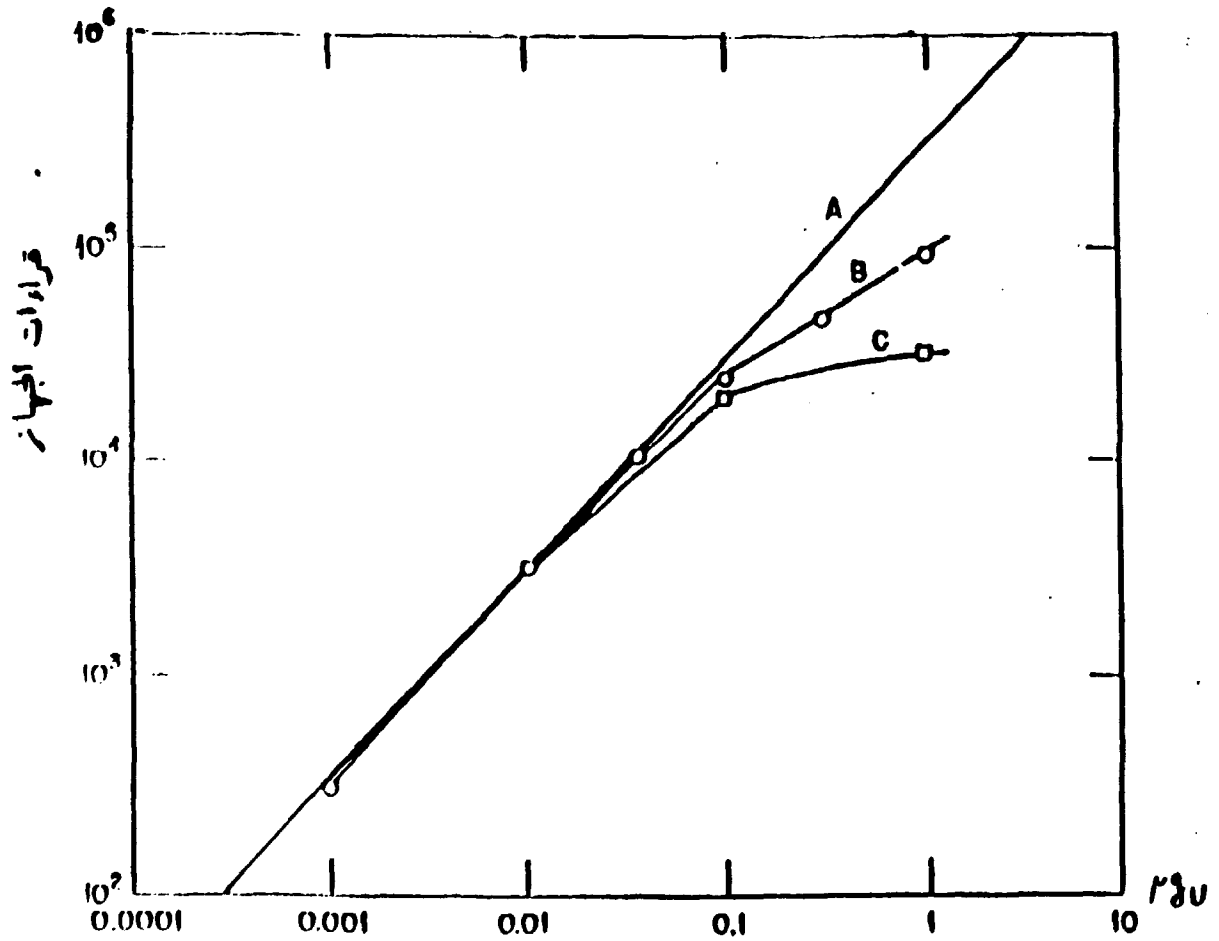
الا ان الاجراء الاول يبدي محاسن افضل بكثير من الاجراء الثاني.  
ترتبط حدود هذه الطريقة بحساسية جهاز الفلوريمتري المستخدم،  
خاصة عندما يكون محتوى العينة من اليورانيوم منخفضا جدا ويكون تركيز  
الخمد عاليا، اي بتعبير اخر عندما تكون نسبة الخمد الى اليورانيوم  
عالية جدا. لذلك يتم العمل بالتمديد المتتالي للمحلل المساوي على  
اليورانيوم والخمد، وقياس الظورة التي سوف تزداد بازدياد التمديد،  
وعند شبان قيمة الظورة لتمديدين متتاليين، فإنه يمكن عندئذ اعتبار



الشكل - 6 : دور الاخماد والتمحيب باستخدام طريقة المعيار الداخلي .  
 الارقام المدونة تحت الخط السفلي تمثل النسبة المئوية للاخماد ، الارقام المدونة فوق الخط العلوي تمثل النتائج لعملية التمحيب باستخدام المعيار الداخلي .

تلك القيمة ، ممثلة لقيمة الظلورة غير المخمدة . (اي الناتجة عن كمية اليورانيوم الحقيقية الموجودة في العينة) . الشكل (7) .

يبين الشكل (7) بوضوح ، تاثير تقنية التمديد على الظلورة ، حيث مددت المحاليل الحاوية على اليورانيوم والمخمد بشكل متدرج ، ثم الحد حجم معين من كل تمديد وسهر مع 200 mg من مزيج المهر وقيست الظلورة له .



الشكل- 7 : تغير الظلورة بتغير التمديد

يظهر المنحنى (C) سلوك المحاليل المحتوية على شاردة الحديد مع اليورانيوم بنسبة ( 1:1000 وزناً)، في حين يوضح المنحنى (B) سلوك المحاليل ( المحتوية على اليورانيوم مع مزيج من المخمدات)، والتي يحتوي كل منها على كمية متساوية من عناصر التخمد التالية :  
Mg, Pb, Fe, Cu, Cr, Co, Bi, Al، وبحيث تكون نسبة اليورانيوم الى عناصر التخمد مساوية الى 1:72 وزناً .

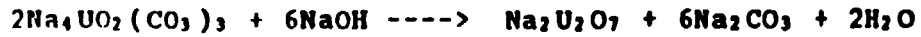
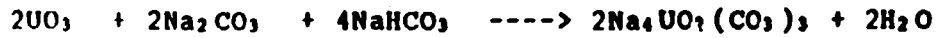
ونلاحظ بأنه عندما تصبح المحاليل أكثر تمديداً (ممددة الى حد مناسب)، فإن المنحنيات تقترب من المنحنى العياري (A) لليورانيوم النقي. يمكن أخيراً التنويه بشكل موجز، إلى أن معمول الإخماد للظهور اليورانيوم، لا يمكن عزوه لوجود عناصر التداخل فقط، وإنما في حالات خاصة الى اليورانيوم نفسه ايضاً ( خاصة عند التراكيز العالية)، حيث يوجد هناك حداً أعلى لمنحنى المعايرة. ويطلق على هذا المفعول اسم اخمد التركيز (Concentration quenching).

#### ٤-٣٢ طرائق الفصل الكيميائي:

يتم اللجوء الى طرائق الفصل الكيميائي، عندما يتطلب الامر دقة في القياسات، والنتائج التحليلية، او عندما تفقد كل من طريقة المعيار الداخلي، والتمديد فعاليتهماء، وبتعبير آخر عندما يكون تركيز اليورانيوم في العينة المدروسة منخفضاً جداً، او ان تركيز المخمد فيها عالياً، هناك العديد من طرائق الفصل الكيميائية مثل : طريقة الترسيب بالكربونات، الكروماتوغرافيا الورقية، التبادل الشاردي، الإستخلاص باستخدام المحلات العضوية : (مثل ثنائي ايتيل الايتر، ميثيل ايزوبوتيل كيتون، تري بوتيل فوسفات، اكسيد تري اوكسيل فوسفين). مع عوامل الإذابة الملحية (مثل المصلول المركز لنترات الالمنيوم ضعيفة الحمضية، او المصلول المركز لنترات الكالسيوم + EDTA). سنحاول فيما يلي التاء بعض الضوء على كل منها :

## اولاً : الترسيب

تعتبر الطريقة المطورة من قبل Karlík و Hernegger , المستخدمة لتحديد اليورانيوم في مياه البحر، من اولى الطرائق التي استخدمت لعزل اليورانيوم، ومن ثم لياسه فلوريمترياً، حيث تتلخص باجراء عدة مراحل من عمليات الترسيب لليورانيوم، على الحديد الحامل (Iron-carrier). ثم اعادة فعل اليورانيوم عن الحديد، باستخدام طريقة الكربونات، التي تتلخص بالتفاعلات التالية :



تستخدم هذه الطريقة، عندما يكون تركيز اليورانيوم اكبر من  $3 \mu\text{g U}_3\text{O}_8/\text{L}$ . كذلك يمكن ازالة المنغنيز (احد المخمدات الخطرة جداً) بسهولة من محاليل اليورانيوم، بالطريقة التالية :

يضاف 0.15g من برومات البوتاسيوم، الى محلول العينة، الموجود ضمن انبوب اختبار، ثم يخف الانبوب، ويسخن بعدئذ على حمام مائي، وبذلك يترسب المنغنيز. في حين يلبس اليورانيوم فلوريمترياً، باخذ حجم مناسب من الرشاحة .

وجد انه يمكن بهذا الاجراء ازالة مفعول الإخماد الناتج عن المنغنيز حتى مستوى 10%Mn.

## ثانياً: الكروماتوغرافيا الورقية

تستخدم طريقة الكروماتوغرافيا الورقية، لفصل اليورانيوم عن المحاليل المعدنية، او عن محاليل الإستخلاص، وتتلخص الطريقة التي نشرت من قبل Berthollet والمستخدمه لتحديد اليورانيوم المتحرك (mobile Uranium) في العينات المعدنية : بإستخلاص اليورانيوم الموجود في العينة، بمحضر الازوت (2.5N)، ثم نقل 50 ml من المحلول الصافي الى ورقة فعل (Whatman 1)، وتطبيق تقنية الكروماتوغرافيا الورقية المساعدة عليه، بإستخدام مزيج من الكحول وثلاثي بوتيل فوسفات كطور متحرك (يتم بنفس الوقت استخلاص للمعياري)، وبعد الإنتهاء من عملية الفصل، يؤخذ المستخلص ويجفف. ثم يلبس الجزء من الورقة الحاوي على

اليورانيوم، ويرمد ضمن صحن من البلاطين، ثم يمهر الناتج مع مزيج المهر (فلورايد - كربونات)، وأخيراً يحدد اليورانيوم فلوريمترياً.

#### ثالثاً: التبادل الشاردي

تستخدم المبادلات الشاردية، في معظم الحالات التي يتطلب فيها فصل اليورانيوم عن عناصر التداخل، ومن ثم قياسه فلوريمترياً. تعتبر طريقة التبادل الشاردي إحدى الطرق الأكثر فعالية في اغناء اليورانيوم، وفصله عن المواد الرئيسية الموجودة في العينة. حيث تتم عادة من وسط حمض كلور الماء، وضمن هذه الشروط، فإن شاردة اليورانيل تبدي معامل توزع عالي ( $D_{9N HCl} = 1800$ )، ولكنها تكون مترافقة مع بعض العناصر، والتي من أهمها الحديد الثلاثي. يشكل اليورانيوم في وسط قوي من حمض كلور الماء  $HCl$  الشاردة  $UO_2Cl^-$ ، بينما يتواجد الحديد عندها بشكل  $FeCl_4^-$ ، وكلاهما يمتاز بسهولة من  $HCl$  القوي (حوالي 6-9N) على المبادل الشاردي (Dowex 1x8)، وبالتالي يتم فصلهما بالتمفية (eluted)، عند التمديد لحوالي (1N).

من محاسن هذه العملية، إمكانية فصل اليورانيوم أيضاً عن الثوريوم، نظراً لكون الأخير لا يمتاز على الإطلاق من وسط  $HCl$  مهما كان تركيزه.

#### رابعاً: الإستخلاص

تعتمد طرق الإستخلاص جميعها، على تشكيل الطور المائي، بإضافة محلول مركز لنترات الالمنيوم أو نترات الكالسيوم مع EDTA كموامل إذابة ملحية، إلى محلول العينة الحاوي على اليورانيوم، ثم استخلاص اليورانيوم من هذا الطور، بإستخدام إحدى المحلات العضوية التالية:

#### 1- ثنائي إيثيل الإيتر:

تعتبر طريقة استخلاص اليورانيوم من وسط النترات، بإستخدام ثنائي إيثيل الإيتر، من الطرق التقليدية، سواء أجريت على شكل استخلاص سائل- سائل، أو بمساعدة عمود سبيلوزي. إلا أن قابلية التطاير العالية، إضافة لقابلية الاشتعال لثنائي إيثيل الإيتر، أدت إلى استبداله على نطاق واسع بمحلات عضوية أخرى.



#### ب - اسيتات الايتيل:

أدخلت طريقة استخلاص اليورانيوم من المحاليل المركزة لأملاح النترات ( نترات الالمنيوم او الكالسيوم)، باستخدام اسيتات الايتيل، من قبل Levine, Grimaldi . ودرس تاثير التداخلات الناتجة عن الحديد، الفوسفات، حمض الكبريت، على عملية الاستخلاص هذه ووجد انه :

- في حال وجود الحديد في محلول العينة بكمية اكبر من 2mg/ml، فإن الكمية المستخلصة منه باسيتات الايتيل، تكون كافية لإخماد فلورة اليورانيوم في حبة المهر (Flux - Pellet)، ويمكن التغلب على هذا التاثير، بإجراء تمديد مناسب لمحلول العينة .

- يعتبر كل من حمض الكبريت والكبريتات عوامل معقدة لليورانيوم، وذلك نتيجة إتحاد كبريتات اليورانيوم مع النترات، الامر الذي يؤدي إلى إنقاص قابلية الإستخلاص لليورانيوم، كما تؤثر الحموضة العالية لمحاليل اليورانيوم بشكل سلبي على عملية استخلاصه ، ولقد وجد أنه يمكن التخلص من الزيادة في شوارد الكبريتات، بإجراء عملية ترسيب اولية بكلوريد الباريوم .

- لا يؤدي وجود الفوسفات بكمية تصل إلى 100mg/ml إلى حدوث التداخل في عملية الإستخلاص.

#### ج - ثلاثي بوتيل فوسفات (TBP):

يظهر ثلاثي بوتيل فوسفات عند استخدامه في عملية إستخلاص اليورانيوم، في وسط حمض الازوت، بعض المميزات الجيدة . مثل انخفاض درجة التطاير، وارتفاع معامل التوزع D، الذي يعتمد على كل من تركيز HNO<sub>3</sub> في الطور المائي، وتركيز (TBP) في الطور العضوي، وايضا على طبيعة عامل الاذابة الملحي المستخدم . كما هو موضح في الجدول ( 3 ) .

لايستخدم عادة ال TBP بشكل مركز، وذلك نتيجة للزوجيته العالية وانما يستخدم ممدداً ببعض المحلات مثل الكروسين، الهكسان، البنزن، وغيرها .

معامل التوزع	حمولة حمض الازوت	غ/لتر	عامل الإذابة الملحي
370	2	700	Ammonium nitrate
460	2	400	Sodium nitrate
370	2	580	Calcium nitrate
1000	2	600	Aluminum nitrate

الجدول ( 3 ) علاقة معامل التوزع مع تركيز عامل الإذابة الملحي وحمولته باستخدام ثلاثي بوتيل الفوسفات في استخلاص اليورانيوم \* نسبة TBP المستخدمة 100%

د- ثلاثي اوكتيل فوسفين اكسيد (TOPO):

تتميز طريقة استخلاص اليورانيوم باستخدام ثلاثي ن-اكتيل فوسفين

اكسيد TOPO، بالمميزات التالية :

- عدم الحاجة إلى استخدام عامل إذابة ملحي.
  - عدم امتزاج مجموعة TOPO/hexane مع الاوساط المائية، مما يسهل كثيرا عملية فصل اليورانيوم عن المحل العضوي.
  - عدم تاثرها بحمولة الوسط.
  - سرعة التوازن، وبالتالي الفصل الجيد للاطوار (عدم الحاجة إلى غسل الطور العضوي).
  - قابلية التحرب أو الإشباع بالمواد المساعدة (الغير فعالة).
- تجمع طريقة الـ TOPO، بين محاسن طريقة الإستخلاص باستخدام المحل، وطريقة التبادل الشاردي.

هذا وقد لوحظ بان نسبة الإسترداد تعتمد على تركيز الـ TOPO في الميكروكسمان. حيث تصل إلى الـ 95% (بمعامل توزع 22)، عندما يتم الاستخلاص من وسط حمض الازوت  $3N HNO_3$  باستخدام  $0.125mole$  مول من الـ TOPO في الميكروكسمان، على أن تكون نسبة الطور المائي إلى الطور العضوي تساوي 1 أو 2.

ترتفع هذه النسبة إلى الـ 98.9% (بمعامل توزع 100)، عند استخدام

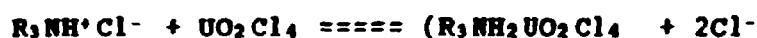
0.5 مول من الـ TOPO واتباع الشروط ذاتها.

في حين تم الحصول على نسبة استرداد 99% عند إجراء الاستخلاص من وسط حمض كلور الماء  $(1-10)N HCl$ ، أو حمض الازوت  $(1-4)N HNO_3$ ، باستخدام 0.1 مول من الـ TOPO في الميكروكسمان، ونسبة الطور المائي إلى الطور العضوي تساوي إلى الواحد.

#### هـ- الامينات

يمكن اعتبار عملية استخلاص اليورانيوم بالامين الثالثي

(Tertiary amine) كعملية تبادل شاردى:



وبما ان شاردة  $UO_2Cl_4$  ثابتة فقط في وسط HCl القوي، فإنه يمكن استخلاص اليورانيوم من HCl، ثم انتزاعه (Strip) بحمض 0.1N HCl. ولد تبين ان نسبة الاسترداد تعتمد على تركيز الحمض في الطور المائي. استخدمت عملية الاستخلاص بالامينات، لتحديد كميات دقيقة (minute) من اليورانيوم في المفرزات (excretions). حيث استخدم لهذه الغاية امينات ثلاثية مختلفة مثل: ثلاثي ن-اكتيل امين TOA، ثلاثي ايزو-اكتيل امين، ثلاثي لوريل امين.

#### و- ميتيل ايزوبوتيل كيتون

يعتبر هذا المحل من اكثر المحلات العضوية شيوعاً في عمليات استخلاص اليورانيوم، من المحاليل المركزة للنترات، والمتبوعة بتحديد اليورانيوم فلوريمترياً. فقد استخدم عوضاً عن ثنائي ايثيل الايتر واسيتات الايثيل، نظراً للابلية انحلاله المنخفضة في المحاليل المائية، والخبثات الكيميائية العالي، إضافة الى ارتفاع نقطة غليانه. إلا ان عيبه هو تفاعله مع حمض الازوت، عندما يكون تركيز الاخير اكبر من 3N HNO<sub>3</sub>. هذا وتوافق عملية استخلاص اليورانيوم باستخدام MIBK على عدة متحولات منها:

- عوامل الإذابة الملحية المستخدمة، ونبتها إلى محلول العينة

المستخلص .

- وجود الانيونات في محلول العينة، مثل،

$F^-$ ،  $PO_4^{3-}$ ،  $SO_4^{2-}$ ،  $Cl^-$ ،  $NO_3^-$ ، والناجمة عن استخدام المموض

الموافق لها في عمليات التدخين Fuming، بغية إذابة معقم مواد

العينة، بالإضافة إلى احتواء معقم الطلقات المعدنية على

الطوسفات.

- حجم الطور العضوي.

لذا فمن المفضل دراسة هذه المتحولات بشكل ماحل:

- عوامل الإذابة الملحية ونسبتها إلى محلول العينة المستخلص:

تتم عادة عملية تحديد اليورانيوم فلوريمترياً، بعد استخلاصه بمحل مناسب، من وسط محاليل حمض اللازوت، المحتوية على نترات معدنية مختلفة عوامل إذابة محلية.

تعتبر نترات الالمنيوم ذات الحمضية الضعيفة، الأكثر شيوعاً من حيث استخدامها كعامل إذابة ملحية، وذلك لقدرتها على ربط معظم العناصر (يمكن مع ذلك لبعض العناصر مثل  $Th, Pn, Ru, Hg$ ، ان تستخلص من هذا الوسط). وبما أن العديد من فلزات اليورانيوم تحوي الثوريوم والذي يعتبر من المخمدات القوية جداً لليورانيوم، فقد استخدم محلول مركز من نترات الكالسيوم مع EDTA كعامل إذابة ملحية، وذلك بسبب قدرة الـ EDTA على تعليد الثوريوم، بشكل يمنع من الانتقال إلى الطور العضوي، أضف إلى ذلك ان قيمة اليورانيوم في عينة الشاهد المحضر من نترات الكالسيوم ذات النوعية G.R هي  $3 \times 10^{-4} \mu gU$ ، بينما تكون  $4 \times 10^{-2} \mu gU$  عند استخدام نترات الالمنيوم ذات الحمضية الضعيفة  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .

تبين عملياً ان نسبة محلول الإذابة الملحي إلى محلول العينة الماشي يجب ان تكون أكبر من القيمة 5. إذ ان إنخفاض النسبة عن هذه القيمة يؤدي إلى إستخلاص غير كامل لليورانيوم.

ومن الجدير بالذكر، ان نسبة الإستخلاص تعتمد أيضاً على حموضة الطور الماشي، حيث تعمل إلى أعلى لقيمة ممكنة، عندما يحوي محلول العينة (الماخوذ لعملية الإستخلاص) على  $0.15-0.3ml$  من حمض اللازوت  $15M$ .

- وجود بعض الاثيونات:

وجد عملياً ان أفضل النتائج لعملية استخلاص اليورانيوم، يتحقق عندما لا يحتوي الطور الماشي على شوارد أخرى غير النترات (مثل  $CO_3^{--}$ ،  $PO_4^{3-}$ ،  $Cl^-$ ،  $ClO_4^-$ ،  $SO_4^{--}$ ،  $F^-$ )، حيث لوحظ تداخل كل من شوارد الكبريتات، والفسفات، والفلوريد، في عملية استخلاص اليورانيوم. وقد تم التخلص من تأثير هذه الشوارد المسالبة بعدة طرق منها:

طرد الكربونات عن طريق المعالجة بحمض اللازوت، وترسيب الكبريتات

على شكل  $BaSO_4$ ، واستبدال شوارد الطور بشوارد النترات، ولتجنب وجود الشوارد السالبة الأخرى، تهضم العينات بحمض اللازوت فقط، ومن ثم يبخر المحلول الناتج حتى الجفاف، وبالطبع فإن هذا الإجراء لا يؤدي إلى إذابة كاملة للعينة، إذ تتطلب معظم العينات من أجل إذابتها بشكل كامل استخدام مزائج من الحموض أو حموض أخرى غير حمض اللازوت مثل  $HCl, HF$   $HClO_4, H_2SO_4$ ، كما يمكن أن تتواجد شوارد الفوسفات في محلول بعض العينات. وعلى الرغم من أنه يمكن التخلص من الشوارد السالبة غير المرغوب بها، أو استبدالها بشوارد النترات، إلا أنه من الصعب جداً إنجاز تلك العمليات بدون فقدان لبعض اليورانيوم، خاصة عندما يتطلب الأمر تحليل المواد البيئية، مثل رماد النباتات، ورماد المواد البيولوجية، والتربة، والمخزور الفوسفاتية، والسوبرفوسفات، وعينات المياه، التي تحتوي على تراكيز منخفضة جداً من اليورانيوم. إذ يكون من الأسهل عندئذ إجراء عملية تصحيح لتأثير الشوارد السالبة، طالما كانت درجة التداخل صغيرة، وطالما كانت كميات الشوارد السالبة معلومة.

#### - حجم الطور العضوي :

وجد عند تحديد اليورانيوم في الخامات، وعينات المياه، والنباتات المختلفة، والمواد البيولوجية، أن الحمول على أعلى حساسية، يتطلب استخدام أكبر كمية من العينة، وأصغر حجم ممكن من الطور العضوي. ونظراً لعدم إمكانية زيادة كمية العينة عن 0.25g لكل 25ml، فإنه يمكن انقاص حجم الطور العضوي إلى 1ml. إلا أن ذلك سيؤدي إلى زيادة تأثير التداخل الناتج عن الأنيونات المختلفة، إضافة إلى أن حجم الطور العضوي هذا سوف لا يكفي لإجراء عملية اختبار التحاليل (Check analysis)، وهكذا فمن الضروري إجراء التوافق بين هذين العاملين.

من ناحية ثانية فقد وجد نتيجة التجربة التي أجريت باستخدام حجوم مختلفة من MIBK (2-5-20 ml)، بأن نسبة الإسترداد تزداد بزيادة حجم الطور العضوي، حيث تصل إلى 100 % عندما يستخدم 20ml من MIBK و 4ml من محلول العينة، بغض النظر عن نوع الحمض المستخدم. كما تم الحصول على أعلى درجة من الدقة عندما تراوحت كمية اليورانيوم بين

0.1 و 0.15 g لكل عملية صهر، وبلغ حد الكشف (عند  $2\sigma$ )  $7 \times 10^{-4}$  لكل مهرة، وذلك اعتماداً على قيمة الانحراف المعياري الناتج عن 10 قياسات للشاهد.

#### 5 - مزائج المهر:

وجدنا سابقاً (الفقرة 1) أن فلورة اليورانيوم لا تظهر، إلا إذا كان منصهراً ضمن مزيج المهر. وفي الواقع هناك نوعين من مزائج المهر:

- مزائج المهر عالية الفلورايد: تتألف من فلوريدات المعادن القلوية. مثل فلور الصوديوم NaF النقي أو مزيج من (NaF+LiF) بنسبة 2:98. وقد وجد أن درجة الحرارة الأمثل لمهرها هي  $1050^\circ\text{C}$ ، ويتطلب العمل بها، استخدام صحن مصنوعة من البلاتين، وحرارة غازية دوار. تتراوح فترة المهر بين 30 ثانية و 3 دقائق، أما الكمية المستخدمة منها فهي بحدود 0.2-0.5 g لكل عملية صهر. وتتم عملية قياس الفلورة الناتجة عن الحبة ضمن الصحن.

- مزائج المهر عالية الكربونات: تتألف بشكل رئيسي من كربونات المعادن القلوية  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{K}_2\text{CO}_3$  مع 1-10% من NaF.

تتميز هذه المزائج بانخفاض درجة إنصهارها ( $660-680^\circ\text{C}$ ).

وبالتالي فهي تسمح باستخدام الذهب ( $\text{MP}:1060^\circ\text{C}$ )، عوضاً عن البلاتين (الباهظ الثمن)، في تشكيل مادة الصحن، واستخدام الفرن الكهربائي الكظومة، لإجراء عملية المهر (تتراوح مدة المهر بين 3-40 دقيقة) التي تؤدي إلى زيادة في تجانس درجة الحرارة، وإمكانية التحكم بشروط المهر على نحو أفضل، إضافة إلى سهولة نزع الحبات المتشكلة (بعد عمليتي المهر والتبريد\*) عن الصحن، وبالتالي إجراء عملية قياس الفلورة الناتجة عن الحبة بمعزل عن الصحن، مما يلغي دور معامل الانعكاسية لسطح معدن الصحن في عملية القياس. نظراً لأن الاختلاف في مقدار الضوء المنعكس الناتج عن نموع صحن الإنصهار (Bright fusion disk)، يؤدي إلى تغيرات هامة في مقدار فلورة اليورانيوم المقاسة. تكمن مساويء استخدام هذا

المزيج في طبيعته الاسترطابية (Hygroscopic)، وارتفاع معامل إنعكاسيته، المؤدى الى زيادة قيمة فلورة الشاهد وعدم ثباتها. يمكن تجاوز هذه السلبيات باستخدام اوعية تجفيف خاصة (dessicators)، يحفظ فيها المزيج، لمنع امتصاصه للرطوبة (وفي كافة الاحوال يجب ان لا تزيد قيمة فلورة الشاهد عن 13 وحدة قياس، وفقاً لسلم القياس الذي يعطي 100 وحدة قياس للحبة الحاوية على  $0.1 \mu\text{g}$  يورانيوم).

---

\*: تعتبر سرعة التبريد عاملاً حرجاً (Critical)، لتأثيرها على البنية البلورية النهائية للحبات المشكلة، وبالتالي تأثيرها على الفلورة الناتجة. وقد وجد ان تحسين خصائص السطح والبلورة، يتم بالتبريد البطيء للحبات، وذلك باستخدام تقنية اللهب البارد (cooling annealing flame)، المتمثلة باطفاء الطرن وترك المهارة تبرد ببطء ضمن الطرن المغلق، او بالتبريد على اجرة سميكة من السيراميك، او بفتح الطرن بعد اتمام عملية المهسر وترك الحبات داخله لتبرد .

يبين الجدول (4) خصائص مزايج المهر عالية الفلورايد ومزايج المهر عالية الكربونات .

مزايج عالية الفلورايد	مزايج عالي الكربونات	الخصائص العامة
100%NaF, 98%NaF- 2%LiF	10%NaF-90%NaKCO <sub>3</sub>	التراكيب
1000°C      850-900°C	600°C	نقطة الانصهار
Pt              Pt	Pt or Au	محن الإنصهار
0.4              0.4	3	كمية مزايج المهر المستخدمة لكل عينة (غ)
ارتفاع الفلورة وانخفاض الأحماد .	انخفاض درجة الإنصهار	المحاسن
القياس ضمن محن الإنصهار	الاسترطابية	المساوئ

الجدول-4، خصائص مزايج المهر.

يتم تحضير مزايج المهر عادة من كواشف عالية النقاوة Analar. لتجنب وجود اليورانيوم فيها (ولو بكميات ضئيلة negligible), ووجود ملوثات الفلورة الأخرى.

تنجز عملية التحضير، بخلط المزايج ضمن وعاء من البولي إيثيلين، لمدة 8 ساعات على الأقل، باستخدام مزايج ثنائي الحركة، بغية الحصول على خليط متجانس، من حيث التوزيع وحجم الحبات، ثم حفظه في أوعية مسدودة بإحكام، لتجنب أي تلوث ناتج عن الغبار ورطوبة الهواء، حيث وجد أن الزيادة في فلورة مزايج المهر كافة، تتولد على رطوبة الهواء، والتي تحدث إشعاعاً فوئياً باهتاً Faint Luminescence ضمن مهور المزايج.



## الجزء العملي

### 6- تحديد اليورانيوم فلوريمتريا:

-الكواشف :

يجب ان تكون كافة المواد والمحاليل الكيميائية المستخدمة ذات درجة نقاوة عالية

- 1- حمض الازوت المركز  $HNO_3$
- 2 - حمض الازوت 4N و 1:25
- 3- حمض كلور الماء .
- 4 - كربونات الصوديوم اللامائية
- المركز 12M HCl
- 5- حمض الكبريت المركز
- 6 - حمض فوق الكلور  $HClO_4$  72%
- 7- حمض البور  $H_3BO_3$  .
- 8 - حمض الفلور HF 40%
- 9- كربونات البوتاسيوم
- 10 - ميتا بورات الصوديوم  $NaBO_2$
- اللامائية  $K_2CO_3$  .
- 11- فلور الصوديوم NaF
- 12 - فلور الليثيوم LiF
- 13- نترات الكالسيوم المائية
- 14 - نترات اليورانيل
- $Ca(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$
- $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- 15- الملح الصوديومي لـ EDTA
- 16 - ميتل ايزوبوتيل كيتون MIBK
- 17- برومات البوتاسيوم  $KBrO_2$  .
- 18- مزيج المهر عالي الكربونات : يحضر بمزج 45.5g من  $K_2CO_3$  مع 45.5 g من  $Na_2CO_3$  و 9 g من NaF , باستخدام خلاط كهربائي ثنائي الحركة لمدة 8 ساعات على الالقل .
- 19- مزيج المهر عالي الفلورايد : يحضر بمزج 98% من NaF مع 2% من LiF , باستخدام خلاط كهربائي لمدة 10 ساعات. علما انه متوفر تجاريا على شكل الراس ذات نقاوة عالية جدا .
- 20- مزيج حمفي: يتالف من (15M  $HNO_3$ ) +85% (12M HCl) +15% . ويمسفر عادة طازجا قبل استخدامه مباشرة .

21- محلول الإذابة الملحي: يحضر بخل 1.5 g من الملح الصوديومي EDTA في 25ml ماء ثنائي التلقير مع التسخين حتى الإنحلال الكامل، ثم إضافة 100g من نترات الكالسيوم المائية، والتحرك حتى تمام الإنحلال، وفي حال تشكل محلول معلق (غير شفاف) نتيجة لإستخدام EDTA ذات نقاوة أقل، فيمكن عندئذ ترشيح المحلول باستخدام ورق ترشيح ذو مسامية متوسطة .

22- محاليل عيارية من اليورانيوم:

1- المحلول العياري الأم "stock solution" (1000 µgU/ml).

يحضر باحدى الطريقتين :

- بإذابة 0.2100 g من نترات اليورانيل المائية

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  في لليل من حمض الازوت 4N، ثم إتمام

الحجم حتى 100 ml بنفس الحمض.

- بتسخين اوكسيد اليورانيوم  $U_3O_8$  إلى الدرجة  $850^\circ C$  لمدة

ساعة، ثم تبريده في وعاء تجفيف (ديكستور)، ثم يؤخذ منه

مقدار 0.12017 g، يوضع ضمن بيشر سعة 100ml، ويحل في

20ml من  $HNO_3$  15M، ثم يبخر المحلول حتى الجفاف ومن ثم

يحل الراسب الناتج في الماء ثنائي التلقير، ويتم الحجم

حتى 100ml بالماء المقطر.

ب- يتم تحضير المحاليل المطلوبة من المحلول الأم 1000 µg/ml

بعد إجراء التمديد المناسب بماء ثنائي التلقير أو بـحمض

الازوت 1:25 كما يلي:

المحلول العياري µg/ml	الحجم المأخوذ ml	التمديد إلى ml	المحلول العياري الناتج µg/ml
1000	10	100	100 *
100	1	100	1 **
1	10	100	0.1 **
1	5	100	0.05 **

\* يحضر مرة كل اسبوع.

\*\* يحضر يومياً.

\* يحضر مرة واحدة كل ستة اشهر.

## ١- الأدوات والتجهيزات:

- جهاز الطوريمتري .
- خلاط كهربائي شناشي الحركة.
- جهاز انابيب كهربائية.
- حراق انبوبي غازي.
- فرن كهربائي كظوم (حتى  $1500^{\circ}\text{C}$  ) .
- رجاج كهربائي مع قاعدة مناسبة لإقماغ الفصل.
- سخانة كهربائية مسطحة .
- حمام جاف درجة حرارته  $105^{\circ}\text{C}$  او حمام مائي.
- وعاء تجفيف (ديسكطور) .
- مطحنة كهربائية ذات هاون من العتيق.
- صواني آجرية لحمل المحون البلاتينية .
- بواتق بلاتينية ذات غطاء سعة 30ml .
- بياشر من التفلون سعة 100ml .
- بياشر زجاجية ( 100,250,600,1000ml ) .
- انابيب مدرجة ( 20ml و 25ml ذات غطاء ) .
- القماغ زجاجية قطر 10ml .
- ماصات مدرجة ( 1,5,10ml ) .
- ممس آلي متغير ( 1-1000-200 ) مع رؤوس مناسبة له .
- زجاجات غسل .
- ملعقة وزن بلاستيكية عيارية ( 2.0 - 2.5g ) .
- زجاجات بولي ايتيلين (100ml) لحفظ المحاليل العيارية .
- صحن بلاتينية (سماكة 0.4mm , قطر داخلي 3.8mm و 1 inch) .
- ورق ترشيح عديم الرماد (whatman 40) .
- حوامل انابيب .
- ورق ترشيح ذو مسامية متوسطة .
- كحوف مقاومة للحرارة .

يتطلب العمل التحليلي، تحديد تقنية التحليل، بحيث تكون رخيصة وسريعة وموثوقة وذات حساسية جيدة، وتحديد الطريقة الأمثل لإدابة العينة، والذي يتطلب الدراية الجيدة بكل من العوامل التالية :

- طبيعة العينات : ونقص ماهية المواد الرئيسية المؤلفة للعينة (Matrix). كالعينات الجيوكيميائية (جدول 5) مثل: رسوبيات الانهار ، الخربة ، الصخور ، فلزات المعادن الثقيلة ، العينات الكلسية ، الطوسفاتية والميليكاتية ، المياه ، وعينات الحفر ( الناتجة عن التقليل ) ، وعينات خامة اليورانيوم ، العينات البيولوجية مثل حنطة ، شعير ، ذرة ، خميرة ... الخ. حيث تختلف المتطلبات التحليلية لكل نوع كما يبين لنا ذلك الجدول (6)

المتطلبات التحليلية	عينات جيوكيميائية	عينات حفر وعينات مياه	عينات بيولوجية وعينات مياه
الحساسية	0.1-10 ppm	10 ppm	0.1 ppb
الدقة	10-100* %	< 5 %	< 5 %
الصحة		< 5 %	< 5 %
عدد العينات			

الجدول- 6 المتطلبات التحليلية لأنواع مختلفة من العينات

- الغاية التحليلية : فيما إذا كان الهدف من العمل التحليلي تحديد اليورانيوم القابل للاستخلاص بالحامض (اليورانيوم المتحرك)، أو تحديد اليورانيوم الكلي، وكذلك وجود عناصر أخرى غير اليورانيوم، يراد تعديدها مثل V, Co, Ni, Cu, Fe, Zn ... الخ، والتي يتم قياسها عادة بطريقة الامتصاص الذري.

فعندما يكون الهدف هو تحديد اليورانيوم القابل للاستخلاص بالحامض، يمكن عندئذ إدابة العينة الملبة بحمض الأزوت 4N ( عينات

**PHOSPHATES**

Autunite	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$
Bassettite	$\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Cheralite	$(\text{Th}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Ph})(\text{PO}_4, \text{SiO}_4)$
Dewindtite	$\text{Pb}_3(\text{UO}_2)_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} (?)$
Dumontite	$\text{Pb}_2(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Fritzscheite	$\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4, \text{VO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} (?)$
Meta-autunite	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Metatorbernite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Meta-uranocircite	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Monazite	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})(\text{PO}_4)_3$
Parsonsite	$\text{Pb}_2(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Phosphuranylite	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Renardite	$\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Sabugalite	$\text{Hf}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Salfeite	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8-10\text{H}_2\text{O}$
Torbernite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Uranospathite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4, \text{AsO}_4)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O} (?)$

**VANADATES**

Caronite	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$
Ferphanite	$(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (?)$
Metavanamite	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3-5\text{H}_2\text{O}$
Rausite	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_2 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Seneceite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 8-10\text{H}_2\text{O} (?)$
Tyuvamite	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5-8\text{H}_2\text{O}$
Uvanite	$\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

**SILICATES**

Beta-uranophane	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Cheralite	$(\text{Th}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Ph})(\text{PO}_4, \text{SiO}_4)$
Coffinite	$\text{U}(\text{SiO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_4$
Cuprosklodowskite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Gastunite	Ca, Pb uranyl silicate
Huttonite	$\text{ThSiO}_4$
Kasolite	$\text{Pb}(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$
Pilbarite	$\text{PbO} \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{UO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sklodowskite	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Soddyite	$(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Thorite	$(\text{Th}, \text{U}, \text{Ce}, \text{Fe}, \text{etc.})(\text{SiO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_4$
Uranophane	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

**NICOBATES-TANTALATES-TITANATES (MULTIPLE OXIDES)**

Betafile	$(\text{U}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Brannerite	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th}, \text{Y})_3\text{Ti}_3\text{O}_{16}$
Davidite	$(\text{Fe}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{U}, \text{Ca}, \text{Zr}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr})(\text{O}, \text{OH})_7$
Delorenzite	$\text{UO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeO} \cdot 24\text{TiO}_2 (?)$
Microlite	$(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2, \text{Ta} > \text{Nb}$
Psitochlore	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2, \text{Nb} > \text{Ta}$

TABLE-5 URANIUM MINERALS

الجدول - 5 فلزات اليورانيوم

<b>OXIDES</b>	
Bequerelite	$7\text{UO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Billerite	$\text{BaO} \cdot 6\text{UO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Cerianite	$\text{CeO}_2$
Clarkeite	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Pb})\text{U}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Curite	$\text{PbO} \cdot 8\text{UO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fontenayierite	$\text{PbO} \cdot 4\text{UO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Isambite	$2\text{UO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} (?)$
Masovite	$\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Richetite	hydrated oxide of U and Pb (?)
Schoepite	$2\text{UO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Thorianite	$\text{ThO}_2$
Uraninite	$\text{UO}_2$
Uranospherite	$(\text{BiO})_2(\text{UO}_2)(\text{OH})_2 (?)$
Vandendriesscheite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Vandendriesscheite	$\text{PbO} \cdot 7\text{UO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
<b>FLUORIDES</b>	
Schroëckingerite	$\text{NaCa}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
<b>CARBONATES</b>	
Andersonite	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Bayleyite	$\text{Mg}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Lichipite	$\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Rabbitite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_2(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Rutherfordine	$(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)$
Schroëckingerite	$\text{NaCa}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sharpie	$(\text{UO}_2)(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O} (?)$
Studite	hydrated carbonate of U (?), $\text{UO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Swartzite	$\text{CaMg}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Voglite	$\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (?)$
<b>SULPHATES</b>	
Johannite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Uranopilite	$(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Zippelite	$2\text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<b>MIXEDS</b>	
Urnicholite	$(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<b>ARSENATES</b>	
Abernathyite	$\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kalderite	$\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Metazeunerite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Novacekite	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8-10\text{H}_2\text{O}$
Troegerite	$\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Uranospathite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O} (?)$
Uranospinitite	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Walpurgitite	$\text{Bi}_2(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Zeunerite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10-16\text{H}_2\text{O}$

فوسفاتية ، كلسية ) . او بمزيج حمضي مؤلف من 15% HCl + 85% HNO<sub>3</sub> ( عينات سيليكاتية ، تربة ، فلزات المعادن الثقيلة ... ) . او استخدام المزيج الحمضي HClO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( عينات بيولوجية ) .

نلاحظ انه في معظم الحالات ، لا يتم اذابة العينة بشكل كامل ، باستخدام كافة الحموض والمزائج الحمضية السابقة . حيث تنحل فقط العناصر القابلة للاذابة بتلك الحموض ، في حين تترسب كافة العناصر المرتبطة بالمواد السيليكاتية .

تجدد الاشارة الى ان نتائج تحديد اليورانيوم القابل للاستخلاص بالحمض ، تتأثر بكل من درجة نعومة حبات العينة ، وتركيب المزيج الحمضي المستخدم لعملية الاذابة . كما يبين الجدول 7 ذلك .

F3 < 90 μ m (ppm)	90 μ m < F2 < 180 μ m (ppm)	F1 > 180 μ m (ppm)	حجم حبات العينة الحمض المستخدم لعملية الاذابة
30.6	16.8	12.0	4 HNO <sub>3</sub>
32.1	18.6	-	15 HNO <sub>3</sub>
29.1	19.4	14.7	HNO <sub>3</sub> : HCl (85:15)
29.5	19.5	13.4	HClO <sub>4</sub> : HNO <sub>3</sub> (9:1)
3.3+4.4%	18.6+6.7%	13.4+10.1%	المتوسط والانحراف المعياري

الجدول- 7 تاثير حجم حبات العينة وحمض الاذابة على نتائج اليورانيوم القابلة للعينة JT-12.

اما عندما يكون الهدف هو تحديد اليورانيوم الكلي ، فيجب عندئذ تحويل كافة مكونات العينة الى مركبات ذوابة في الماء ، او في محلول حمضي مخفف ، وهذا يتطلب منا استخدام مزائج حمضية اكثر فاعلية كاستخدام المزيج ( HClO<sub>4</sub> - HF - HNO<sub>3</sub> ) ، او استخدام تقنية الصهر بالقلوي والتي تتلخص بصهر كمية معينة من العينة مع ميثابورات الصوديوم ، او مع مزيج مؤلف من كربونات الصوديوم وحمض البور ، بدرجة حرارة عالية 950°C ، ثم حل الصهارة

الناجحة بحمض الازوت  $\text{HNO}_3$  1:25، او حمض كلور الماء  $\text{HCl}$  (1+1). الا ان فعالية هذه الطريقة تنعدم عندما يراد تحديد عناصر اخرى غير اليورانيوم، مثل  $\text{As, Hg, Ce, Pb}$ ، نظرا لانخفاض درجة حرارة التطاير لمركبات هذه العناصر. وفي هذه الحالة يفضل استخدام تقنية التهفيم بالحمض تحت الغفظ، حيث يستخدم لهذه الحالة وعاء من التفلون مغطى.

- حساسية القياس والدقة.

تعتمد الحساسية المطلوبة في حالات معينة، على مقدار تركيز اليورانيوم القابل للاستخلاص بالحمض  $\text{U, Extractable}$ ، فإذا كان تركيز اليورانيوم المراد قياسه بين  $1-10 \mu\text{gU}$  فإن الحساسية يجب ان تكون من رتبة  $0.1-1.0 \mu\text{gU}$ .

اما الدقة فيمكن اعتبارها مقبولة اذا كانت بحدود  $\pm 5\%$  للعينات العيانية و  $\pm 10\%$  للعينات المحتوية على  $5 \mu\text{gU}$  فما فوق و  $10-20\%$  للعينات ذات المحتوى المنخفض من اليورانيوم بين  $1-5 \mu\text{gU}$ .



٢٦-١ طرائق إذابة العينات لتحديد اليورانيوم المتحرك :

١- العينات الطوطائية والكلسية :

- 1- تطحن العينات الى درجة النعومة  
200 mech وتمزج جيدا .
  - 2- توضع كمية مناسبة من كل عينة ،  
حوالي 10g في بيشر زجاجي مرقم ،  
وتجلف ضمن فرن كهربائي درجة  
حرارته 105°C لمدة ساعة كاملة .
  - 3- يؤخذ من كل عينة مقدار 0.50 g ،  
ويوضع في انابيب اختبار مرقمة  
ومعايرة الى الحجم 10ml. يترك  
انبوبين فارغين من اجل تحضير  
الشاهد .
  - 4- يضاف لكل انبوب 5ml من 4N HNO3 .
  - 5- تنقل الانابيب الى حمام كهربائي  
جاف درجة حرارته 95°C ، او الى  
حمام مائي، وتترك لمدة ساعة .
  - 6- تخف الانابيب خلال فترة الإذابة  
شلاثة مرات على الاقل، وذلك  
باستخدام رجاة الانابيب .
  - 7- يضاف لكل انبوب بعد مضي الساعة  
مقدار 0.15g من برومات البوتاسيوم  
KBrO<sub>3</sub> ويخف، ثم يسخن مدة عشر
- بهدف مجانسة العينة .
- للتخلص من الرطوبة، وجعل  
عملية الوزن اللاحقة  
صحيحة .
- تم معايرة الانابيب  
النظيفة والجافة، بواسطة  
مامة عيارية باستخدام  
الماء المقطر. يمكن ان  
يُغَيّر وزن العينة الماخوذ،  
وذلك تبعا لمحتواها من  
اليورانيوم .
- يجب ان يكون حمض الازوت من  
النوعية G.R، أو Analar .
- عند استخدام الحمام  
المائي، يجب ان يغلي الماء  
ضمنه قبل ادخال الانابيب  
فيه .
- لضمان تلامس كافة اجزاء  
العينة مع الحمض .
- لترسيب ثاني اكسيد المنغنيز  
في حال وجوده، وازالة  
البروميد الزائد .

دقائق إضافية .

- 8- يتم الحجم إلى 10ml بالماء  
شاشي التطهير .  
يغفل تبريد الانابيب لبل  
عملية الإضافة .  
9- أخيرا تخف الانابيب وتغطي  
بورق باراهيلم، ثم تترك لليوم  
التالي.  
لإتمام عملية الترسيب.

ملاحظة :

يمكن استخدام الإجراءات السابقة لتحديد Cu,Zn,Ni,Cr,Co,Fe  
بطريقة الإمتصاص الذري بعد إجراء التمديد المناسب، كما يمكن  
استخدامها لإذابة العينات المأخوذة من الحفر الأولية لعملية استكشاف  
اليورانيوم، وفي هذه الحالة يجب عدم إجراء الخطوة ( 7 ) أي عدم إضافة  
.KBrO<sub>3</sub>

## ب - العينات الجيوكيميائية :

مثل عينات التربة، فلزات المعادن الثقيلة، رسوبيات الانهار، الصخور، خامة اليورانيوم.

هناك ثلاثة طرق مختلفة مقترحة لهذه الغاية :

الطريقة الاولى: وهي المتبعة حاليا في مختبرنا.

1- يؤخذ من العينات المطحونة (لدرجة نعومة 200 mesh -) والجافة (مجففة بالدرجة 105°C لمدة ساعة)، والممزوجة بشكل جيد، مقدار 0.5000 g ويوضع ضمن انابيب مرلومة، ومعايرة الى الحجم 10ml. يترك انبوبين لتحضير الشاهد (Blank).

2- يضاف الى كل انبوب، 5ml من المزيج الحمضي المدفهر طازجا (والمؤلف من (85%HNO<sub>3</sub> + 15% HCl)، وذلك باستخدام ممس آلي عياري او باستخدام الإجابة المطاطية مع ماصة زجاجية مدرجة.

3- تنقل الانابيب الى حمام كهربائي جاف، درجة حرارته 95°C او الى حمام مائي (يحتوي على ماء غالي)، وتترك لمدة ساعة.

4- تخف الانابيب خلال فترة عملية الاذابة، مرة كل 10 دقائق. وذلك باستخدام رجاجة الانابيب الكهربائية.

5- يتم حجم كل انبوب الى 10ml باستخدام الماء ثناشي التقطير.

6- تخف الانابيب، وتغطي بورق بارافينم، ثم تترك لليوم التالي لترلد.

ملاحظة: تؤخذ بعين الاعتبار كافة ملاحظات الطلبة السابقة.

## الطريقة الثانية :

وتتضمن الإجراءات التالية :

1- يؤخذ من العينات المطحونة (بودرة)، والجافة، والممزوجة بشكل جيد، مقدار 2,000 g. وتوضع في بياشر زجاجية مرلومة سعة كل منها 250ml.

2 - يضاف الى كل بياشر 40ml من حمض الازوت المركز، و 2-3ml من حمض فوق الكلور HClO<sub>4</sub> 70%، و 40-50ml من الماء ثناشي التقطير.

- 3 - يغلى المزيج على سخانة كهربائية مسطحة (hot plate) حتى يصبح حجمه بين 15-20ml.
- 4 - يبرد المزيج الناتج، ثم يمدد الى الحجم المناسب (40ml مثلا).
- 5 - ينقل إلى زجاجة وتعمل المواد الصلبة (الرواسب) بالتفصيل (Centerfuge).

#### الطريقة الثالثة :

- 1- يؤخذ من العينات المطحونة والجافة والممزوجة بشكل جيد، مقدار 2,000gr وتوضع في بياض زجاجية مرلعة سعة كل منها 250ml.
- 2- يضاف إلى كل منها 15ml من حمض الازوت المركز، و5ml من حمض فوق الكلور 70%، و5ml من حمض الكبريت المركز 98% و 2ml من حمض كلور الماء المركز وقطعتان من منظفات الغليان.
- 3- تغطي البياض ( باستخدام زجاجات ساعة )، ويغلى المزيج بلطف فوق سخانة كهربائية لمدة (20) دقيقة تقريبا، او حتى ظهور ابخرة فوق الكلور البياض.
- 4- تفصل الاغطية وجوانب البياض بالماء شنائي التلطير، ثم تبخر المحاليل بدون اغطية حتى الجفاف، ويستمر بالتسخين حتى تطرد جميع ابخرة حمض الكبريت.
- 5- تبرد البياض، ثم يضاف الى كل منها حوالي 15ml من حمض الازوت المركز و35ml من ماء شنائي التلطير. ومن ثم تغطي البياض مرة ثانية وتغلى المحاليل لمدة عشرة دقائق.
- 6- اخيرا تبرد المحاليل وتنقل إلى دوارق حجمية سعة كل منها منها 250ml ويتمم الحجم بالماء شنائي التلطير.
- 7- تمدد المحاليل عند الضرورة بمحلول حمض الازوت 1%، بحيث نمثل على محلول نهائي يلع ضمن المجال (0.2-2.0 ppm U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). بشكل عام يتم تمديدها الى الحجم 40ml.

#### ج) عينات الصغور الزيتية والعينات البيولوجية \*

- 1- يؤخذ من العينات البيولوجية ( لحميرة ، نباتات، هبوب، حليب... الخ) مقدار 50.00g وتوضع ضمن جفنتات بورسلانية مرلعة

سعة كل منها 100ml، في حين يؤخذ من عينات المخور الزيتية مقدار 5.000g وتوضع في جفئات بورسلانية مرقمة سعة كل منها 20ml.

2- تحرق العينات بواسطة حراق انبوبي غازي (MEKER) ذو لهب ضعيف (اي يجب ان تتم عملية الحرق ببطء شديد، وذلك لتجنب كسر البوتلة وللحيلولة دون تطاير قسما من العينة).

3- تدخل الجفئات البورسلانية ضمن فرن كهربائي، وترفع درجة حرارته بالتدريج حتى تصل الى الدرجة  $600^{\circ}\text{C}$ ، وتترك بهذه الدرجة لمدة ساعتين. (يستغرق الوصول الى تلك الدرجة مدة 6 ساعات على الاقل).

4- تخرج الجفئات البورسلانية من الفرن ويجرد الراسب الى بيشر زجاجي مرقم سعته 100ml، وذلك باستخدام 40ml من حمض الازوت  $4\text{N}$ . وفي حال عدم ذوبان العينة، يسخن المزيج فوق سخانة كهربائية مع اضافة عدة نقاط من حمض الكلور HCl (من 1-2ml).

5- ينقل المحلول الى دورق حجمي مرقم سعته 100 ml ويتمم الحجم بالماء شوائي التلطير حتى العلامه.

-----  
\* طورت هذه الطريقة من قبل الكيمياشي عبد الهادي طيار. وطبقت بنجاح على عينات الذرة، العدس، الخميرة وعينات الحجر الزيتي.

٢٢٦: طرق إذابة العينات لتحديد اليورانيوم الكلي :

١- العينات الجيوكيميائية :

فوسفاتية ، كلسية ، تربة ، رسوبيات الانهار ، سيليكاتية ، خامة اليورانيوم ، عينات الحفر ، عينات الاستكشاف . . . . . الخ .  
توجد طريقتان لإذابة العينات إذابة كاملة أي تحويل كافة مكوناتها إلى مركبات ذوابة في المحاليل :

- الطريقة الحمضية : تعتمد استخدام مزيج حمضي يتضمن حمض الفلور HF . ويتم تطبيقها بنطاق واسع على العينات ذات المحتوى العالي من السيليوم .

الطريقة القلوية : تتلخص بمهر العينة مع مزيج قلوي مؤلف من  $NaOH + Na_2O_2$  ، أو ميتابورات الموديوم ، أو مزيج كربونات الموديوم مع حمض البور . ثم حل المهارة الناتجة في حمض الازوت 1:25 أو حمض الكلور (1+1) . تعتبر هذه الطريقة مفيدة نسبيا للعينات المحتوية على كميات كبيرة من الكربون .

فيما يلي خطوات العمل لكلا الطريقتين :

- الطريقة الحمضية :

- 1- يؤخذ من العينات المطحونة والجافة والممزوجة جيداً ، مقدار 0.25g ويوضع في بياض من (التفلون) مرقمة سعة 50ml .
  - 2- يضاف 5ml من  $HNO_3$  15N و 5ml من 40% HF ، ويبخر حتى قرب الجفاف ، باستخدام سخانة كهربائية مسطحة Hot plate .
- تطحن العينات إلى درجة الضعومة 200mesh- ثم تجفف بالدرجة  $105^{\circ}C$  لمدة ساعة ، وتمزج جيداً بغية المجانسة ، تستخدم البياض الممنوعة من التفلون عوضاً عن المنتجات البلاستيكية الباهظة الثمن .
- تستخدم السخانة الكهربائية لضغط الناقلية الحرارية للتفلون .

- 3- تكرر الخطوة السابقة مرتين لضمان ذوبان كافة اجزاء العينة. إضافة.
- 4- يضاف 5ml من 15M HNO<sub>3</sub> ويبخر حتى قرب الجفاف. لطرده التداخل الناتج عن HF.
- 5- يضاف 4ml من 72% HClO<sub>4</sub> و6ml ماء مطهر ويبخر حتى قرب الجفاف، وحتى انقضاء كافة ابخرة HClO<sub>4</sub> البيضاء. لطرده HNO<sub>3</sub> وآخر آثار HF. وإذابة المواد الكربونية ولمنع العناصر Cr, Fe, Al, Ti من تشكيل رواسب غير منحلة في الحموض او الماء.
- 6- يحل الراسب الساخن (وليس الحار) بـ حمض الازوت 1:25، وينقل المحلول الى وعاء حجمي مرقم سعة 25ml، ويتم الحجم حتى العلامة، بـ حمض الازوت 1:25.

#### ملاحظات:

- a- بالنسبة للعينات الفوسفاتية والكلسية : يمكن اذابتها باستخدام 5ml من المزيج الحمضي 15% HCl + 85% HNO<sub>3</sub>، ثم ترشيح المحلول باستخدام ورقة ترشيح (Whatman، 40)، وترميد الورقة المحتوية على الراسب غير المنحل، في بوتلة بلاستيكية، ثم صهر الناتج مع 0.3g كربونات الصوديوم بالدرجة 950°C لمدة خمسة دقائق، ثم حل الصهارة بـ 2ml من HNO<sub>3</sub> (1+1) وإضافته الى محلول العينة، واتمام الحجم بالماء شوائي التلطيير الى 25 ml.
- b- عندما يتم تحديد اليورانيوم الكلي في العينات ذات المحتوى المنخفض من اليورانيوم، عندئذ تتم إضافة HNO<sub>3</sub> 1:25 الى الراسب الساخن (خطوة 6) و10ml من محلول الإذابة الملحي، Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O + EDTA ثم ترشيح المحلول بورقة ترشيح متوسطة المسامية، ووضع الرشاحة ضمن أنبوب اختبار مدرج، وتسجيل العجم الناتج بدقة، ثم إجراء عملية الاستخلاص باستخدام 2ml من MIBK.

#### - الطريقة القلوية :

- 1- يؤخذ مقدار 0.5g من العينة الناعمة والممزوجة بشكل جيد، وتوضع ضمن بوتلة من البلاستيك.

- 2- ترمد العينة بالدرجة  $750^{\circ}\text{C}$  لمدة دقيقتين.
- 3- تبرد ثم يضاف اليها 15 حبة من NaOH و 0.5g من  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , (يجب ان تكون كمية  $\text{Na}_2\text{O}_2$  معادلة لكمية العينة).
- 4- يمهز المزيج بالدرجة  $750^{\circ}\text{C}$  لمدة 7 دقائق.
- 5- تبرد المهارة، ثم تنزع بغسلها بالماء الحار، وتوضع في بيشر زجاجي سعة 100 ml.
- 6- تغسل البوتلة بـ 20ml من حمض الازوت  $15\text{N HNO}_3$  وتضاف الى البيشر.
- 7- يضاف 20ml من  $12\text{N HCl}$  ويسخن المحلول فوق سخانة كهربائية حتى انحلال المهارة.
- 8- ينقل المحلول الى وعاء حجمي سعة 50 ml ويتمم الحجم حتى العلامة بالماء ثنائي التطهير.

#### ملاحظة :

يمكن إجراء الخطوة (3) باستخدام 3.0g من ميتابورات الصوديوم، او استخدم مزيج من كربونات الصوديوم مع حمض البور  $0.6:2.4\text{g}$  وذلك عوضا عن المزيج  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ . وفي هذه الحالة يجب ان يجرى المهز بالدرجة  $1000^{\circ}\text{C}$  لمدة 20 دقيقة. ويتم حل المهارة باستخدام  $1:25 \text{HNO}_3$  او  $(1+1)\text{HCl}$ .

#### ب- عينات المنور الزيتية :

- 1- يؤخذ 5.000g من عينات المنور الزيتية (السجيل) وتوضع في جفنت بورسلانية مرلعة سعة 20ml.
- 2- تحرق العينات باستخدام حراق انبوبي غازي، ذو لهب ضعيف (لتجنب كسر البوتلة وللحيلولة دون تطاير قلما من العينة).
- 3- تدخل الجفنت البورسلانية ضمن الفرن الكهربائي وترفع درجة حرارته بالتدريج حتى الدرجة  $600^{\circ}\text{C}$ . وتترك بهذه الدرجة لمدة ساعتين (يستغرق الوصول الى تلك الدرجة مدة ستة ساعات على الاقل).



- 4- تخرج الجففات البورسلانية من الفرن، وتبرد، ثم يجرف الراسب إلى بيشر من التفلون مرلم (سعة 100ml) باستخدام 10ml من حمض الازوت 4N.
- 5- يبخر المحلول فوق سخانة كهربائية حتى الجفاف، ثم يضاف حوالي 5ml من 15M HNO<sub>3</sub> و 5ml من 40% HF ويبخر حتى قرب الجفاف.
- 6- يضاف 4ml من 72% HClO<sub>4</sub> و 6ml من الماء ثنائي التقطير، ثم يسخن حتى ظهور الابخرة (fuming) لمدة ثلاث دقائق تقريبا.
- 7- يبرد المحلول، ثم يضاف 12ml من الماء المقطر لحل الاملاح. (سخن في حال الضرورة).
- 8- ينقل المحلول إلى دورق حجمي سعة 100ml ويتمم الحجم حتى العلامة بحمض الازوت 4N.

#### ج- العينات البيولوجية :

خميرة - حنطة - شعير- ذرة مطراء - حليب- اوراق النبات ... الخ.  
تتبع الإجراءات المستخدمة في الفقرة (٦-٦١ ج).  
في حال بقاء راسب غير منحل، يرشح المحلول باستخدام ورقة ترشيح عديمة الرماد ( whatman 40 ), ثم ترمد الورقة بالدرجة 700°C لمدة ساعتين، بعد ذلك يضاف إليها 0.3g من كربونات الموديوم، وتمهر لمدة 10 دقائق بالدرجة 950° C، ثم تحل المهارة في 1ml من HNO<sub>3</sub> (1+1), ويضاف المحلول إلى محلول العينة في الوعاء الحجمي.

## ٢٦ - الإجراءات التحليلية لتحديد اليورانيوم:

### - مبدأ العمل :

عند اشارة العناصر فوئيا، بمنع اشارة، ذي طاقة عالية، تنتقل الكتروناتها الى سوية اعلى، وعندما تعود تلك الكترونات الى السوية الاخفض (ضمن زمن معين)، فانها تصدر إشعاعا، يدعى اشعاع الطلورة، وبما ان طول موجة اشعاع الطلورة، هو دوما اكبر من طول موجة منبع الاشارة، فإنه يمكن كشف هذا الإشعاع وقياس شدته.

انطلاقا من ذلك، فإن طريقة الطلوريمتري لتحليل اليورانيوم، تعتمد على قياس شدة إشعاع الطلورة، الصادر عن اليورانيوم (الموجود في مزيج المهر)، بعد إشارته بفوء الاشعة فوق البنفسجية.

يتم ذلك عمليا، بوضع حجم معين من محلول العينة المحتوي على اليورانيوم، ضمن صحن من البلاطين، وتبخيره حتى الجفاف، ثم مهر الناتج بعد ان يضاف اليه كمية معينة من مزيج المهر المتضمن ملح الطلوريد، وبعد التبريد، تثار الحبة المتشكلة، بفوء الاشعة فوق البنفسجية U.V (عند طول الموجة 365n.m)، ثم تقاس فلورتها (فوء الخضر - مصفر)، بجهاز الطلوريمتري. حيث تتناسب الطلورة الناتجة مع كمية اليورانيوم الموجودة في الحبة.

وقد وجد، ان المجال التحليلي لهذه الطريقة، هو بين  $10^4$ gU و  $10^3$ gU

فلط.

## ٦٢- تحديد اليورانيوم القابل للاستخلاص بالحمض :

- في العينات الجيوكيميائية : رسوبيات الانهار - التربة ، الصخور، فلزات المعادن الثقيلة ، العينات الطوطائية ، الكلسية ، خامة اليورانيوم ، البيولوجية والصخور الزيتية .

- (1) يؤخذ من كل محلول من محاليل العينات المحضرة سابقا في الفترة ( ٦٢٠ ، ١٠٠ ، ١٠ ، ١ ) و يوضع ضمن الصحن البلاستيكية ( ذات السماكة 0,4mm وقطر خارجي 1/4 inch وقطر سطحي 1 inch ) النظيفة و المرقمة ، يوضع في احد المحون 1ml من محلول  $HNO_3$  1:25 فقط (يستخدم كشاهد . ويترك ايضا صحن اخر فارغا ، كشاهد لمزيج المهر (Flux blank) ، في حين يوضع في صحن ثالث ، 1ml من المحلول العياري المتضمن  $0,1 \mu gU$  من اليورانيوم ، ثم تبخر المحاليل ، على سخانة كهربائية مسطحة (hot plate) ، حتى الجفاف التام .
- (2) تحرق المحون باستخدام حراق انبوبي غازي ، حتى درجة الاحمرار لفترة قصيرة جدا ، وذلك للتخلص من اثار الماء ، ولتخريب المواد العضوية ، التي قد تكون موجودة في العينة .
- (3) يضاف لكل صحن ، مقدار 2,5-3.0g من مزيج المهر عالي الكربونات (المؤلف من كربونات الموديوم 45,5% وكربونات البوتاسيوم 45,5% وفلوريد الموديوم 9%) .
- (4) تدخل المحون ، ضمن فرن كظومي ، وتصح بالدرجة  $650-660^\circ C$  لمدة 10 دقائق ، بدءا من لحظة الانمهار ، ثم يفتح الفرن وتترك المهارة مدة 5 دقائق ضمنه لتتملأ .
- (5) تخرج من الفرن ، وتترك في الهواء (على حجرة آجر) لمدة دليقتين ، ثم تنزع الحبات عن المحون ، ويسجل على خلف كل منها (باستخدام قلم رصاص) الرقم الموافق لها ( تعطى نفس رقم الصحن الذي كانت فيه ) ، ومن ثم تنقل إلى مجفف ( ديسكتور ) ، وتترك لمدة ( 20 ) دقيقة على الاقل للتبريد .
- (6) تقاس شدة الفلورة للحبات السابقة ، باستخدام جهاز الفلوريمتري .
- (7) تسقط قراءة الفلوريمتري (شدة الفلورة) ، على المنحنى البياني

العياري، المحضر من كميات معلومة من محاليل عيارية لليورانيوم، (انظر طريقة تشغيل الجهاز وطريقة تحضير المحاليل العيارية ورسم المنحني البياني.)، وتحول تلك القراءات الى مايقابلها من الميكروغرامات  $\mu\text{g}$  من اليورانيوم. ثم يحسب محتوى اليورانيوم في العينات (مقدرا بوحدة  $\mu\text{g}$ ) باستخدام الميغفة التالية:

كمية اليورانيوم في العينة =  $40\mu\text{g}$  (على اعتبار ان وزن العينة الماخوذ 0,5g وحجم محلول العينة النهائي 20ml).

حيث  $\mu\text{gU}$ : كمية اليورانيوم الموجودة في الحبة (مقدرا بـ  $\mu\text{g}$ ) والمستنتجة من المنحني العياري.

يمكن ايضا حساب كمية اليورانيوم في العينة باستخدام الميغفة الرياضية التالية:

$$U (\mu\text{g/g}) = \frac{(S-RB)(D)}{(StU-RB)(W)} \quad (1)$$

كمية اليورانيوم في العينة (مقدرا بـ  $\mu\text{g}$ )

حيث: S: قراءة الطوريمترى للحبة المتشكلة من محلول العينة.  
 RB: قراءة الطوريمترى لحبة الشاهد (reagent blank) المتضمنة محاليل الإذابة فقط.  
 std: قراءة الطوريمترى للحبة المتشكلة من المحلول العياري ( $0.1 \mu\text{gU}$ ).  
 FB: قراءة الطوريمترى لحبة شاهد مزيج المهر (Flux blank).  
 D: مقدار التمديد الكلي للعينة (ml).  
 w: وزن العينة (g).

ب- في العينات الماخوذة من الحفر الاولية لعملية استكشاف اليورانيوم:  
 1- يؤخذ 2ml من المحلول المحضر سابقا (الطقرة ٦-١٠،١٠١، والملاحظة صفحة 38) ويوضع ضمن انبوب استخلاص (سعة 25ml)، يضاف اليه 10ml من محلول الإذابة الملحي و2ml من ميتيل ايزوبوتيل كيتون MIBK.

2- تخض انابيب الاستخلاص لمدة دقيقتين على الالقل ( يظفل استخدام خفاضة آلية )، ثم تترك حتى تنفصل الاطوار ( العفوية عن المائية ) بشكل جيد .

3- يحضر محلولاً شامداً باخذ 2ml من  $HNO_3$  1:25 فقط، ومحلولين عياريين يتالف الاول من 2ml من  $HNO_3$  1:25 مع  $0.2 \mu gU$  في حين يتالف الثاني من 2ml من  $(HNO_3)$  1:25 مع  $2.0 \mu gU$  وتجري عليهما نفس الخطوات 1 و 2 .

4- يوضع في كل صحن من الصحن البلاستينية النظيفه والمرقمة ( قطر  $3/4$  inch ) مقدار 0,4g من مزيج المهر عالي الطوريبند  $(2\%NaF + 98\%LiF)$  ثم يضاف إلى كل منها 0.2ml من محلول الطور العفوي وتجري عليهم عملية التبخير حتى الجفاف، باستخدام سخانة كهربائية مسطحة او مصباح حراري .

5- تنقل الصحن إلى الفرن الكظومي، وتصهر مزائج المهر بالدرجة  $1050^\circ C$  لمدة عشر دقائق بدءاً من لحظة الإنصهار .

6- يظفا الفرن وتترك الصحن ضمنه لمدة 30 دقيقة لتبرد .

7- يفتح الفرن وتنقل الصحن إلى مجفف (ديسكاتور) وتترك لمدة 30 دقيقة على الالقل .

8- تقاس فلورة الحبات المتشكلة دون نزعها عن الصحن البلاستينية .

9- يحسب محتوى اليورانيوم في العينة بمقارنتها مع فلورة الحبات العيارية ، مع الاخذ بعين الاعتبار عامل التمديد وذلك باستخدام الصيغة التالية :

$U \mu gU \times 200 =$  كمية اليورانيوم الموجودة في

العينة (مقدرة بـ  $\mu g/g$ ) .

حيث  $\mu gU$  : كمية اليورانيوم في الحبة ، 200 : مقدار التمديد .

يمكن ايضاً حساب محتوى اليورانيوم في العينة باستخدام الصيغة

الرياضية التالية :

$$U (\mu g/g) = \frac{A \times B \times C}{D \times F \times E} \quad (2)$$

حيث A : كمية اليورانيوم المقاسة (الموجود في الحبة) مقدراً بـ  $\mu g$

- B : حجم MIBK المستخدم لعملية الاستخلاص (mL).
- C : الحجم النهائي لمحلول العينة ( مقدار التمديد الكلي ).
- D : حجم الطور العضوي المأخوذ الى الحبة .
- E : حجم محلول العينة المأخوذ لعملية الاستخلاص.
- F : وزن العينة ( مقدرا ب g ).
- ويتم حساب A من الصيغة التالية :

$$A = \frac{F_1 \times \mu gUst}{F_2} \quad (3)$$

- حيث F1 : شدة الطلورة ( قراءة الطلوريمتري ) لحبة العينة .
- $\mu gUst$  : كمية اليورانيوم الموجودة في الحبة العيارية .
- F2 : قراءة الطلوريمتري للحبة العيارية (على اعتبار أن قراءة الطلوريمتري لحبة الشاهد blank مساوية الى الصفر).

بشكل عام فإن دقة نتائج تحديد اليورانيوم اللابل للاستخلاص، فلوريمتريا، تتوقف على الامكانية التي يتم بها التخلص من مفعول الاخماد الذي تلعبه بعض العناصر الموجودة مع اليورانيوم في محلول العينة المدروسة، وبخاصة Th, Ni, Cr, Fe, Mn, ... etc. والذي يجب اعطاؤه اهمية كبيرة جدا. وكما ذكرنا سابقا (صفحة 13) هناك ثلاثة طرق رئيسية يمكن استخدامها بغية إزالة مفعول الإخماد والحصول بالتالي على نتائج أكثر دقة : هي:

- طريقة التمديد (dilution) (راجع صفحة 15)
- طريقة المحاكاة (Spiking) أو طريقة المعيار الداخلي (راجع صفحة 14)
- طريقة الفصل الكيميائي أو طريقة الاستخلاص ( انظر صفحة 18، وكذلك الطريقة ٢٢٦ ).

وقد تم شرح تلك الطرق مفصلا .

٢٢٦: الاجراءات التحليلية لتحديد اليورانيوم الكلي في

العينات الملبة :

توجد ثلاثة طرائق لتحديد اليورانيوم الكلي في العينات الملبة ،  
تهدف جميعها الى إيجاد وسيلة مناسبة للتخلص من مفعول الاحماد للعناصر  
المرافقة لليورانيوم حيث :

الطريقة الاولى:

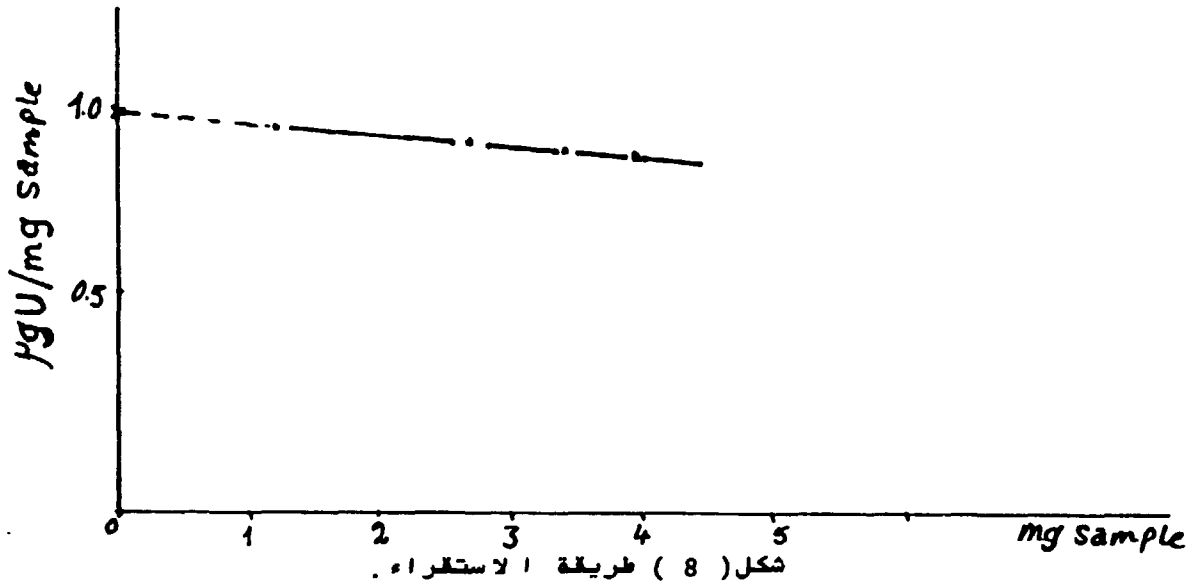
تعتمد لاستخلاص اليورانيوم من محلول العينة ، استخدام MIBK كمجمل  
عضوي ونترات الكالسيوم المائية مع EDTA كمحلول إداية ملحي، ومن ثم اخذ  
حجما معيننا من الطور العضوي، وتبخيره ضمن صحن من البلاطين فوق سخانة  
كهربائية ، وصهره مع كمية مناسبة من مزيج المهر، وقياس شدة الطلورة  
للحبة الناتجة ، واخيرا حساب محتوى اليورانيوم في العينة باستخدام  
العلاقة 2 صفة 49.

الطريقة الثانية :

تعتمد صهر كمية معينة من العينة مع مزيج المهر، وقياس شدة الطلورة  
للحبة المتكونة، ثم اضافة كمية معينة من اليورانيوم كمعيار داخلي،  
واعادة عملية المهر، وقياس شدة الطلورة من جديد. واخيرا حساب محتوى  
اليورانيوم الحقيقي في الحبة باستخدام الصيغة 1 (صفحة 14) .

الطريقة الثالثة :

تعتمد صهر كميات مختلفة من العينة مع مزيج المهر، وقياس شدة  
الطلورة للحبات الناتجة ، ثم رسم المنحنى لشدة الطلورة بدلالة اوزان  
العينات الماخوذة . ومن ثم حساب المحتوى الحقيقي لليورانيوم في الحبة  
باستكمال الخط البياني السابق (شكل 8) .  
ونظرا لاهمية تلك الطرق فاننا سنشرح الاجراءات التحليلية لكل  
منها بشكل مفصل:



#### طريقة الاستخلاص:

1- يؤخذ 5ml ( او اقل ) من محلول العينة المحضر سابقا (الفترة ١٠،٢-٦، ب.ج) والمتضمن 0.15-0.30ml من 15M HNO<sub>3</sub> ويوضع ضمن قمع لعمل ( سعة 50ml ).

ملاحظة: في حال وجود HClO<sub>4</sub> او حموض اخرى، فإن الحموضة الكلية للحجم المأخوذ من العينة يجب ان توافق 0.15-0.30ml من 15M HNO<sub>3</sub>. حيث ان الكميات الكبيرة من الحمض الحر تؤدي الى خفض نسبة استخلاص اليورانيوم ب MIBK .

2- اضف 25ml من محلول الاذابة الملحي Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> . 9H<sub>2</sub>O .

ملاحظة: يجب ان تكون النسبة بين حجم محلول الاذابة الملحي الى حجم محلول العينة المستخدم مساويا الى 5 على الاقل.

3- اضف 5ml من ميتيل ايزوبوتيل كيتون (MIBK) .

ملاحظة: يجب ان يؤخذ نفس الحجم من الطور العضوي عند تحفير الحبات المعيارية .

4- خذ لمدة دقيقة على الاقل، ثم دع الاطوار لتتفصل ومن ثم اخرج الطور المائي.

5- حضر محلولاً شاهداً باخذ 5ml من 1:25 HNO<sub>3</sub> ( 5ml ماء ششائي التظهير + 0.2ml 15M HNO<sub>3</sub> ) ومحلولين عياريين يتألف الاول من



من 0.5µgU (منحل في 5ml من HNO<sub>3</sub> 1:25) في حين يتتالف الثاني من 0.25µgU (منحل في 5ml من HNO<sub>3</sub> 1:25) وتتابع الاجراءات السابقة (الخطوات ٤،٢،٢) .

6- خذ 1ml من الطور العضوي، وضعه فوق صحن من البلاتين نظيف ومرقم .  
ملاحظة : يجب اخذ نفس الحجم (اي 1ml) من الطور العضوي للشاهد (blank) .

7- بخر فوق سخانة كهربائية (معتدلة الحرارة) حتى الجفاف الحام،  
أحرق الصحن باستخدام موقد غازي انبوبي.

ملاحظة : بالنسبة للعينات ذات المحتوى المنخفض من اليورانيوم،  
يمكن اخذ عدة حجوم من الطور العضوي وتبخيرها بشكل متتالي ثم  
اجراء عملية الحرق اخيرا .

8- تابع كما في الاجراءات 5،4،3 الموجودة في الصفحة ٦٦٦  
(صفحة ٤٧) .

9- قم شدة الطلورة لحيات العينة والعياري والشاهد (blank)  
باستخدام جهاز الفلورومتري.

10- احسب محتوى اليورانيوم باستخدام العلاقة ( 2 صفحة 49 ) .

#### طريقة المعيار الداخلي :

١- زن حوالي 2.5mg من العينة المطحونة (بودرة) والمتجانسة ،  
وضعها في صحن بلاتيني كبير (قطر 1 1/4 inch) .

- يمكن ايضا اخذ 1ml من محلول العينة وتبخيره ضمن صحن بلاتيني  
باستخدام سخانة كهربائية مسطحة .

ملاحظة : يستخدم لعملية الوزن ميزان تحليلي ذو حساسية 0.00005g .

ب- اخذ 2.5g من مزيج المهر عالي الفلوريد (2% LiF+ 98%NaF) .  
اخذ نفس الكمية لكل من الشاهد والعياري .

ملاحظة : لتخفير العياري : بخر على سخانة كهربائية 1µgU من  
اليورانيوم ، اما الشاهد فيتكون من صحن فارغ فقط .

ج- امهر ضمن فرن كظومي بالدرجة 1050°C لمدة 10 دقائق بدءاً من لحظة الانصهار، ثم افتح الفرن ودع المحون ضمنه لمدة 5 دقائق، بعد ذلك انقل المحون من الفرن واتركها في الهواء لمدة دقيقة واحدة، ثم ضعها على شبكة اسبستوس لمدة دقيقتين، ومن ثم انقلها الى مجفف الرطوبة (ديسكتور)، ودعها تبرد لمدة 20 دقيقة على الأقل.

د- قم شدة الفلورة لحبات العينة باستخدام جهاز الفلوريمتري.

هـ- احسب محتوى اليورانيوم الظاهرية في حبة العينة، ثم أضف اليها كمية معلومة من اليورانيوم معادلة الى (2,5x)، وجفف الحبة ثم اء. عملية المهر والتبريد (كما في الخطوة ج)، ولس شدة الفلورة من جديد.

و- احسب محتوى اليورانيوم الحقيقي في الحبة باستخدام العلاقة (4) التالية :

$$\mu\text{gU} = \frac{F_1 \times \mu\text{gSt}}{F_2 - F_1}$$

( راجع صفحة 14 )

-طريقة الإستقراء :

تستخدم هذه الطريقة لتحديد اليورانيوم في الطلقات المعدنية مباشرة دون اللجوء إلى إذابتها وذلك كما يلي:

1- خذ ثلاثة أو أربعة أوزان مختلفة من العينة (بين 1-4mg)، وضعها ضمن صحن من البلاتين نظيفة ومراصمة، ثم أضف لكل صحن مقدار 2.5g من مزيج المهر عالي الفلورايد.

2- حضر كل من العياري والشاهد كما يلي: يتم تحضير العياري بتبخير 1 µgU على سخانة كهربائية، ثم يضاف إليه 2.5g من مزيج المهر السابق، في حين يتم تحضير الشاهد (blank) بوضع 2.5g من مزيج المهر فقط ضمن صحن بلاتيني نظيف.

3- امهر ضمن فرن كظومي 1050°C لمدة 10 دقائق بدءاً من

لحظة الإنصهار، ثم افتح الفرن ودع المصهور ضمنه لمدة 5 دقائق، ومن ثم انقل المحون من الفرن الكظومي واتركها في الهواء لمدة دقيقة واحدة، ثم ضعها على شبكة اسبتوس لمدة دقيقتين، واخيرا انقلها الى مجفف الرطوبة ودعها تبرد لمدة (20) دقيقة على الال.

4- قس شدة الفلورة لكل من حبات العياري والشاهد والعينة، باستخدام جهاز الفلوريمتري، ثم احسب المحتوى الظاهري لليورانيوم الموجودة في حبات العينة مقدرا بـ  $\mu\text{gU}/\text{mg}$  (العلاقة 1، صفحة 48).

5- ارسم على ورقة نصف لغاريتمية الخط البياني (كمية اليورانيوم الظاهري في حبات العينة مقدرا بـ  $\mu\text{g}$  بدلالة أوزانها  $\text{mg}$ ). ثم استقرا الخط البياني بتمديده حتى يقطع المحصور الشالولي (الممثل لكمية اليورانيوم الظاهرية)، والقيمة الناتجة عن نقطة التلاطم والتي يكون عندها وزن العينة مساويا الى الصفر، تمثل كمية اليورانيوم الحقيقي الموجود في العينة. (راجع شكل 8 صفحة 52).

ملاحظة: يمكن ايضا اجراء هذه الطريقة باستخدام مزيج المهر عالي الكربونات (المؤلف من  $28\%\text{NaF} + 30\%\text{Na}_2\text{CO}_3 + 41\%\text{K}_2\text{CO}_3$ ). حيث يتم اخذ 5g منه لكل صحن. وتتم عملية المهر بالدرجة  $700^\circ\text{C}$  لمدة 10-15 دقيقة ثم تبرد المحون لمدة 10 دقائق ايضا، ومن ثم تتابع الإجراءات (54).

تجدد الإشارة الى أن العياري المستخدم هنا يتكون من  $2\mu\text{gU}$  ومن  $0.2\mu\text{g U}$ ، أما الشاهد فيتألف من 0,25g من مزيج المهر فقط.

## ٢٢٦ تحديد اليورانيوم في المياه :

يعتبر تركيز اليورانيوم في المياه الطبيعية في معظم أنحاء العالم منخفضا جدا (من مرتبة 0.05-0.5 ppb حيث  $10^3 \text{ ppm} = \text{ppb}$ ). أما في المناطق المحتوية على اليورانيوم، فإن محتوى كل من المياه الجوفية والانهار والبحيرات، من اليورانيوم بحدود (1-2 ppb)، (انظر الجدول التالي).

ملاحظات	كمية اليورانيوم (ppm)	نوع المياه
تمل الي 50 ppb في بعض التشكلات الجيولوجية لليورانيوم.	0.2 0.1 0.4	البرك البحيرات الجدول والانهار
تمل الي 100 ppb عند ترسبات اليورانيوم	0.5 - 2.5	المياه الجوفية ومياه الينابيع
	< 1-6	مياه البحر والمحيطات
يمكن ان تحتوي بعض فلزات الليمونيت والترسبات الاخرى حتى 7000 ppm او اكثر عند ترسبات اليورانيوم.	5 - 100 (ppm)	الترسبات الطبيعية عند الطوهات وصخور قاع الجدول والمخور الجلمودية boulders

محتوى المياه الطبيعية والرواسب الناتجة عنها، من اليورانيوم.

تمكن تقنية الفلوريمتري من تحديد هذه الكميات المنخفضة جدا (اد تسمح بتحديد 0.03ppb). بشكل عام يمكن تحديد اليورانيوم في المياه باستخدام الطريقة المباشرة، او بعد اجراء عملية تركيز مسبق لمحتوى المياه من اليورانيوم، سواء اكان ذلك بعملية التبخير او بامرار المياه على المبادل الشاردي، وفي حال وجود شوارد مخددة لليورانيوم في الماء، فانه يجب اتباع طريقة الاستخلاص باستخدام MIBK وذلك للزمان النتائج. وقد وجد بان حد الكشف عند اتباع الطريقة المباشرة هو (0.2 pph) في حال استخدام مزائج عالي الفلورايد، و(0.4 ppb) عند استخدام مزائج المهر عالي الكربونات، إلا انه يمكن لحدود الكشف هذه ان تخفف، باجراء تركيز

مسبق للعينة . ومن ثم اتباع طريقة الاستخلاص ب MIBK, وهذه الطريقة  
الآخيرة تمتلك بعض المحاسن ( بالرغم من انها مستهلكة للوقت مقارنة مع  
الطريقة المباشرة ) مثل حد الكشف المنخفض والنتائج الدقيقة . إضافة الى  
انها معدة بالاساس لعدة غايات هي :

- تحديد اليورانيوم في العينات ذات المحتوى الاقل من (1 ppb U).
  - تحديد تركيز اليورانيوم للسوية الأرضية في المياه المدروسة .
- وبالتالي كشف الشذوذات .

- اختبار فعالية الطريقة المباشرة فيما إذا كانت نتائجها متاثرة  
بمفعول الاخماد . و خاصة في المياه المحتوية على تراكيز عالية  
من المواد المنحلة فيها بشكل كامل .

ولقبل الدخول في الاجراءات العملية للتحليل، فاننا نجد من الضروري  
الاشارة الى وجود آراء مختلفة حول كيفية تحضير العينة، وبخاصة فيما  
إذا كان من الضروري اجراء عملية ترشيح وتحميض مسبق للعينة او  
اجراء عملية التحليل بدونهما، حيث يجد معظم الباحثين بانه من  
الضروري ترشيح المياه باستخدام ورق ترشيح ذو مسامية  $0.45 \mu m$ ، ومن  
ثم تحميضها بحمض الازوت حتى الوصول الى درجة حموضة  $P_H=1$  .  
وفي الحقيقة لا يوجد حتى الان ترتيب عام يتعلق بطريقة معالجة  
المياه قبل اجراء عمليات التحليل، ويتوقف ذلك بالدرجة الاولى على  
خبرة وقلاعة المحلل .

#### الاجراءات العملية لتحديد اليورانيوم في المياه :

- 1- انقل 250ml من عينة المياه الى بيشر (سعة 600 مل)، ثم اضع  
2ml من حمض الازوت المركز و 2ml من حمض فوق الكلور المركز  
 $72\% \text{HClO}_4$ .
- 2- بخر على سخانة كهربائية حتى ظهور الابخرة البيضاء، استمر  
بعملية التدخين (fuming) حتى يتم تقريبا طرد كل اشرد  $\text{HClO}_4$   
ثم برد (قد يبسدو لعسر البيشر جافا، الا ان ابخرة  
 $\text{HClO}_4$  المفيضة ستكون مرئية على جدران البيشر).
- 3- اضع 5ml من الماء المقطر، سخن حتى انحلال الراسب (لا تطف اية  
كمية من الحمض).

- 4- اضع 25ml من محلول الاذابة الملحي، وانقل المزيج الى قمع  
فصل (سعة 50ml). يجب ان تكون نسبة محلول الاذابة الملحي الى  
محلول العينة مساوية الى (5).
- 5- اضع 5ml من MIBK, (يجب ان يستخدم نفس الحجم منه لكل من  
العياري والشاهد).
- 6- خذ لمدة دقيقتين، ثم دع الاطوار لتنظم، ومن ثم اطرح الطور  
المائي.
- 7- خذ بواسطة الممم 1ml من الطور العضوي، وضعه فوق 2,5g من مزيج  
المهر عالي الكربونات، وبخر على سخانة كهربائية حتى الجفاف.
- 8- انقل المحون الى الطرن الكهربائي الكظومي، واصهر بالدرجة  
650°C لمدة عشرة دقائق بدءا من لحظة الانصهار.
- 9- اظهر الطرن وانتظر لمدة 5 دقائق، ثم افتح الطرن  
واخرج المحون، واتركها بالهواء لمدة دقيقة، ثم ضعها على شبكة  
اسبستوس لمدة دقيقتين، بعد ذلك انقل الحبات المتشكلة (بعد  
نزعها عن صحن المهر) الى المجفف، ودعها تبرد لمدة  
عشرين دقيقة على الاقل.
- 10- قم شدة الفلورة للحبات باستخدام جهاز الفلوريمتري. واحسب  
محتوى اليورانيوم باستخدام الميعة التالية :

$$U(\text{ng/ml}) = \frac{A \times B \times 100}{C \times D}$$

- حيث A : كمية اليورانيوم الملائمة الموجودة في الحبة (ng).
- B : حجم MIBK المستخدم لعملية الاستخلاص (ml).
- C : حجم الطور العضوي الماخوذ الى الحبة (ml).
- D : حجم العينة (ml).

$$A = \frac{F_1 \times \text{ngst}}{F_2}$$

- حيث F<sub>1</sub> : فلورة العينة ، F<sub>2</sub> : فلورة العياري.
- ngU<sub>st</sub> : كمية اليورانيوم (ng) المستخدم كعياري.

**الطريقة المباشرة لتحديد اليورانيوم في المياه :**

- 1- انقل على دفعتين مقدار 5ml من عينة المياه ( 2.5ml مل لكل دفعة ) الى صحن من البلاطين كبير، وبخر حتى الجفاف على سخانة كهربائية .
- 2- احرق المحون لمدة قصيرة جدا باستخدام لهب غاز انبوبي، وذلك لطرد آثار المياه ولتضريب المواد العضوية التي قد تكون موجودة في العينة .
- 3- اضع 2,5-3 g من مزيج المهر عالي الكربونات. ثم انقل المحون الى الفرن الكظومي، وامهر بالدرجة (600-650°C) لمدة 10 دقائق بدءا من لحظة الانصهار.
- 4- افتح الفرن ودع المهارة تتملب ضمنه، ثم اخرج المحون واتركها على شبكة اسبتوس لمدة دقيقتين، ثم انزع الحبات عن المحون البلاطينية، ورقمها باستخدام قلم رصاص، وضعها في المجفف (ديسكتر)، وانتظر (20) دقيقة ثم قم الطلوة للحبة . واحسب محتوى اليورانيوم في العينة . باستخدام الميغة التالية :

$$U(\text{ng/L}) = \frac{A \times 1000}{5}$$

حيث A : كمية اليورانيوم في الحبة (ng) .

## ٤٦ تشغيل جهاز الفلوريمتري ومعايرته .

٤٦١ - لمحة عامة عن الجهاز :

تعتمد عملية لقياس اليورانسيوم على استخدام معامل الانعكاس (Reflectance) لجهاز الفلوريمتري، أي قياس شدة الطلوة المادرة عن العينة ( بعد اثارها بمنبع ذو طاقة عالية )، باستخدام كاشف مناسب. وتهدف عملية المعايرة الى تصحيح تداخل السوية الارضية (back ground) في عملية القياس، والتأكد من شباطية القراءات.

يحتوي جهاز الفلوريمتري الرقمي، كافة اجهزة التحكم اللازمة لقياس شدة فلورة اليورانسيوم، مثل لوحة مفاتيح التحكم - مجموعة غرفة العينة - الوحدة الضوئية - الوحدة الالكترونية. (انظر الاشكال 1,2,3,4).

تتألف لوحة مفاتيح التحكم من :

- مفتاح الطاقة (ON/OFF): لتزويد الجهاز بالطاقة .
- الشاشة الرقمية : وهي تظهر اربعة ارقام موجبة او سالبة ( كمد القمي).
- مفتاح التحكم بالحساسية : وهو عبارة عن قرص مرقم بارقام فردية بدءاً من الممر ( حيث لا يكون هناك كمون )، ويزداد حتى الرقم 8 (حيث الكمون اعظمي 650 فولت)، ويستخدم لتعديل كفاءة الكمون لانبوب المضاعف الضوئي.
- مفتاح تعديل الممر: يستخدم لتصغير الشاشة الرقمية ، عندما تسحب زائلة العينة خارج غرفة العينة او عند استخدام المفاتيح المتعدد ممر (Zero).
- مفتاح معامل الانعكاس / محللول: (Solution/Reflectance) يُمكن الاشارة الضوئية المادرة عن انبوب المضاعف من التوقف آلياً عندما تسحب زائلة العينة نحو الخارج، وذلك لمنع تلك الشاشة الرقمية في حال سقوط ضوء شديد على حجرة العينة .
- وتجدر الاشارة الى انه يجب وضع هذا المفاتيح بشكل دائم على الوضعية (Refeletance) فقط.
- المفاتيح المتعددة : وهي عبارة عن اصابع مرقمة بشكل



متناقص Zero,0.01,0,1,1,10, تستخدم لتبديل موضع الطاصلة العشرية على الشاشة باستخدام الاصبع Zero, وذلك عندما تكون زائلة العينة مدفوعة ضمن حجرة العينة حيث:

يستخدم الاصبع ذو الرقم 1: عندما يراد إظهار رقم واحد بعد الطاصلة العشرية .

يستخدم الاصبع ذو الرقم 0.1 : عندما يراد إظهار رقمين بعد الطاصلة العشرية .

يستخدم الاصبع ذو الرقم 0.01 : عندما يراد إظهار ثلاثة ارقام بعد الطاصلة العشرية .

وعند استخدام الاصبع 10 فان الطاصلة تتوضع على يمين آخر رقم ظاهر على الشاشة ، وفي حال عدم استخدام الاصابع السابقة ، فمن المتعلق عليه ان تكون الطاصلة العشرية متوضعة في مكان واحد على يمين آخر رقم ظاهر على الشاشة .

مثال: إذا كانت الإشارة هي 12.345 فعندها يكون:

<u>الاصبع</u>	<u>الشاشة</u>
لا يوجد	+001
10	+012
1	+12.3
0.1	+12.34
0.01	*+

\*: هذا يدل على ان الإشارة اكبر من مجال الجهاز، حيث كما ذكرنا يمكن للجهاز ان يظهر اربعة ارقام كحد أقصى.

- مفتاح التحكم بالكمون الدقيق: يستخدم لتعديل كمون الانبوب المغايف الضوئي بشكل دقيق .
- مفتاح التحكم بالسوية الارضية : يستخدم خلال معايرة الجهاز لحذف تداخلات السوية الارضية .
- مفتاح الخرج (Out-put) B.D.C): يوجد في الجزء العلوي من خلفية

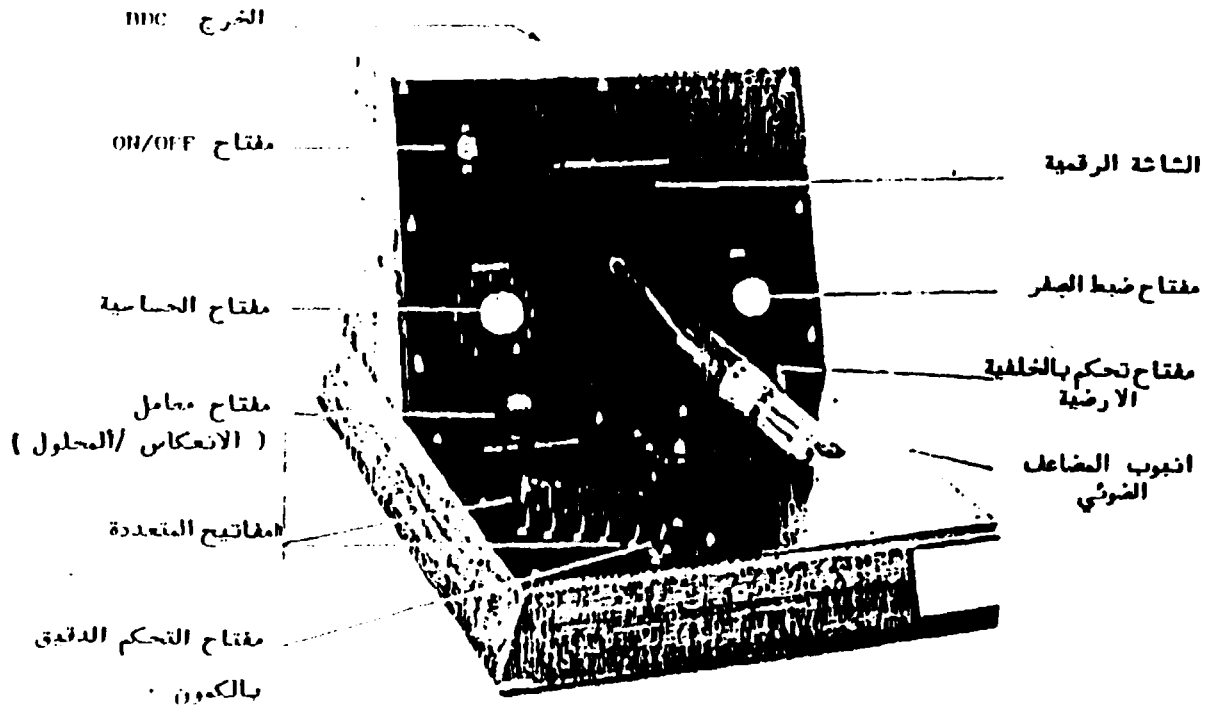
الجهاز، وهو مثبت بشكل معزول ومزود بخرج تخميد على التوازي، وذلك بغية وصله مع لوحة التوافق للحاسوب الالكتروني او الطابعة، يُمكن هذا المفتاح، الاشارة الصادرة عن الشاشة، لتكون خرجاً للحاسوب او الطابعة .

- مجموعة غرفة العينة: توجد على القاعدة الاساسية للجهاز، وتستخدم لتحليل اليورانيوم في العينات الملبة (شكل 2)، حيث تحتوي على الوحدة الضوئية، وغرفة العينة، وزالقة العينة، با لاضافة الى تجويك انبوبي يحتوي على المفاعد الضوئي، وتستطيع زالقة العينة احتواء صحن العينة ذات القطر (3.5cm او 2cm مايعادل 1.38 inch او 3/4 inch).

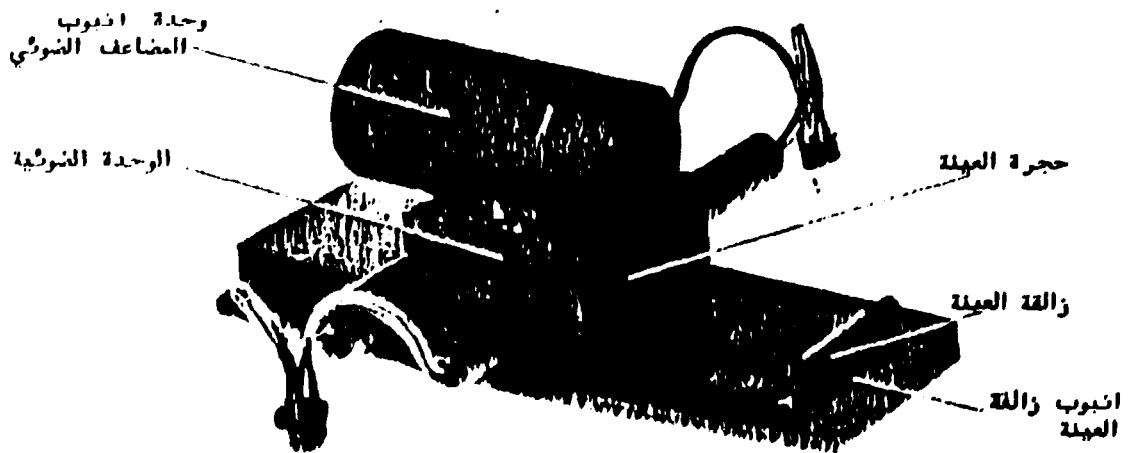
- الوحدة الضوئية: تتالف من منبع اشعاع اولي، ومرشح شبكي وكاشف متوضعين في غرفة العينة ( شكل 3 ). المنبع عبارة عن مصباحي فلورة ذو اشعاع غير منظور(ضوء اسود)، ويملكان لمة اشعاعية (peck) عند 355n.m، وعند العمل فان الاشعاع الثانوي الناتج عن العينة يمر من خلال وحدة الترشيح الى الكاشف، ومن ثم الى انبوب المفاعد الضوئي ( بطول موجة 550n.m ) الذي يُحول الضوء الصادر عن العينة الى إشارة الكترونية تظهر على الشاشة بشكل ارقام .

- الوحدة الالكترونية: تتالف من دارة القياس، ومن مزود الطاقة .  
- دارة القياس : يتم بواسطة انبوب المفاعد الضوئي تحويل إشعاع الفلورة الصادر عن العينة، بعد مروره بالكاشف، إلى إشارة الكترونية، ويتم قياس هذه الاشارة بواسطة ترانزستور (تأشير الحقل التفاضلي) ومنظم ترانزستوري (احادي القطب )، ثم تظهر هذه الاشارة على الشاشة بشكل اربعة ارقام موجبة او سالبة، ويتم تبديل وضع الفاصلة العشرية على الشاشة الرقمية باستخدام المفاتيح المتعددة .

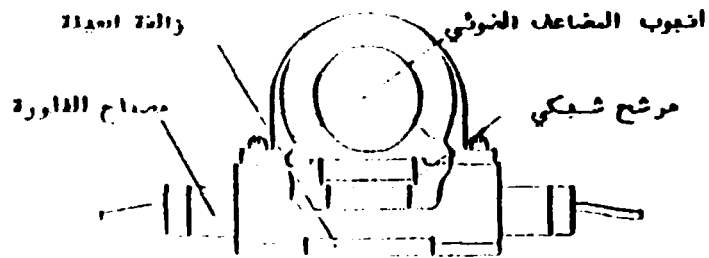
- مزود الطاقة: عبارة عن وحدة توتر عالي مرتفع، تُحول حوالي 650 فولت، بواسطة منظم تغذية عكسية، بغية الحماية من تغيرات خط الكمون. ( لزيادة في التفاضيل راجع كتالوك الجهاز).



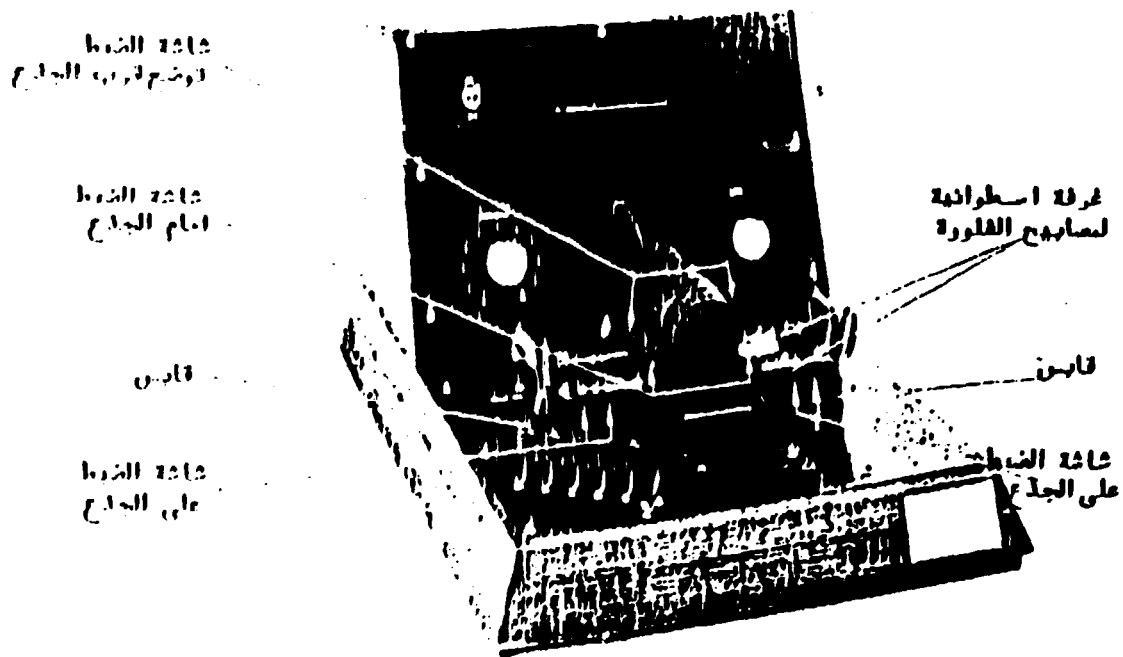
الشكل-1 : التعرف على اجهزة التحكم للفلورومتري (ازيلت حجرة العينة لاطهار انيوب المضاعف الضوئي).



الشكل-2 : مجموعة غرفة العينة .



الشكل-3 : النظام النوثي والمقطع الطحال لحجرة العينة .



الشكل-4 : مصابيح الفلوردة في مخطط حجرة العينة .

## ٢٤٦ : خطوات العمل لتشغيل جهاز الفلوريمتري:

يمكن لجهاز الفلوريمتري أن يعمل بتيار متناوب (فولت 115 V) او بتيار مستمر (12 V). ويتم تزويده بالطاقة كما يلي:

1- عند العمل بتيار متناوب 115 فولت ، ضع المفتاح الموجود عند مؤخرة القاعدة السفلى للجهاز، على الجهة اليسرى، ثم مل كبل تزويد الطاقة بالماخذ 115 فولت. وفي حال كان التيار المتناوب في المختبر هو 220 فولت، فيجب عندئذ وصل الجهاز عن طريق محول للتوتر من ( 220 الى 110) فولت. أما عند العمل بتيار مستمر 12 فولت، فيتم وضع المفتاح السابق على الجهة اليمنى، ثم يوصل قطبا المولد (كما هو الحال في بطارية السيارة) بالماخذين السالب والموجب الموجودين في مؤخرة الجهاز.

2- ادر مفتاح التحكم بالحساسية ( باتجاه معاكس لحركة عقارب الساعة) بشكل كامل نحو المظرب.

3- ضع مفتاح تزويد الجهاز بالطاقة على وضعية التشغيل (ON). اترك الجهاز مدة (20-30) دقيقة ليحامي. لوحظ بنتيجة الخبرة بان تحسين قراءات الجهاز تمبج افضل بازيداد فترة التحمية .

4- اسحب زائلة العيننة خارج غرفة العيننة، وادر مفتاح تعديل المظرب حتى تشير الشاشة على المظرب.

5- ادخل الحبة العيارية (الحاوية على  $0.1 \mu\text{gU}$ ) او (اية حبة عيارية اخرى تحتوي على كمية مناسبة من اليورانيوم). وهذا يتوقف على سلم القياس المراد استخدامه). ضمن حجرة العيننة، وادفع زائلة العيننة نحو الداخل بحيث يمبج الجهاز في وضعية القراءة.

6- اضبط على مفتاح القياس 0.1 (او المفتاح الموافق للحبة العيارية المستخدمة) ثم ادر مفتاح التحكم بالحساسية (يوضع عادة على الوضعية 5 او 6) حتى تمبج القراءة على الشاشة مساوية تقريبا الى نمط قراءة سلم القياس المراد

استخدامه (اي مثلا حوالي 50).

7- عدل بمفتاح تحكم الكمون الدقيق، حتى نحمل على قراءة نهاية سلم القياس (اي القراءة 100).

8- اسحب زالقة العينة نحو الخارج، واستبدل الحبة العيارية بحبة الشاهد (blank).

9- ادفع الزالقة نحو الداخل ( بحيث يصبح الجهاز في وضعية القراءة ) واضغط على المفتاح 0.01 ، ثم عدل بمفتاح السوية الارضية (back ground) حتى تحمل على القراءة صفر.

10- اعد الخطوات (9.8.7) ثلاث مرات على الاقل ، حتى تصبح قراءة الجهاز بين القيمتين (100,0) ثابتة وصحيحة دون حدوث اي تغيير. وبذلك يصبح الجهاز جاهزا لقراءة العينات المجهولة .

ملاحظة 1: قد لانستطيع في بعض الاحيان الحصول على سلم القياس بين (0-100) عند استخدام الحبة العيارية  $0.1 \mu\text{gU}$  (يتوقف ذلك على نقاوة مزيج الصهر المستخدم). لذلك فإنه يمكن استبدال ذلك السلم بسلم آخر (مثلا بين 0 للشاهد و 60 للحبة العيارية الحاوية على  $0.1 \mu\text{gU}$ ).

ملاحظة 2: يمكن ان تتم معايرة الجهاز ايضا باستخدام الحبة العيارية فلط (اي دون استخدام حبة الشاهد). ويتم ذلك بتمفير الجهاز عند إدخال زالقة العينة الطارئة ضمن حجرة العينة، وجعل قراءة الجهاز مساوية الى 100 عند وضع الحبة العيارية ( $0.1 \mu\text{gU}$ )، ثم تكرار هاتين الخطوات حتى تصبح القراءة ثابتة بين (0) لزالقة العينة الطارئة و 100 للحبة العيارية ( $0.1 \mu\text{gU}$ ). وعندها يتم قراءة حبة الشاهد كعينة مجهولة لا تحوي اليورانيوم. أي يتم في هذه الحالة قياس الفلورة الناتجة عن مزيج الصهر المستخدم. ويحسب محتوى العينات المجهولة من اليورانيوم باستخدام الصيغة 1 صفحة 48.

تجرى هذه العملية (الضرورية والهامة جدا)، عند استخدام مزائج صهر ذات نقاوة أقل من درجة (G.R)، ولتحديد حد الكشف لعملية القياس.

## ٦٦-٦٧ تحضير المنحنى العياري:

تتوقف قراءة جهاز الفلوريمتري على تيار الخرج لإنبوب المضاعف الفوشي، وبالتالي فهي تعتمد على شدة إشعاع الفلورة الواصل إلى الانبوب والصادر عن العينة، ولهذا يمكننا استخدام هذه القراءات كمقياس مباشر لتركيز اليورانيوم في العينة المجهولة، إذا تحققت العلاقة الخطية بين تركيز اليورانيوم في العينة وشدة إشعاع الفلورة الناتج عنها (قراءة الجهاز)، لذا فإن رسم المنحنى العياري يهدف إلى إثبات هذه الخطية والتحقق منها.

### تتلخص الاجراءات العملية بالخطوات التالية :

- 1- حضر خمسة محاليل عيارية ذات تراكيز مختلفة من اليورانيوم ( $0.1, 0.05, 0.025, 0.01, 0.0 \mu\text{g}$ ) وذلك من المحلول العياري الأم الذي يحتوي على  $1000 \mu\text{gU}$  بإجراء تمديدات مناسبة .
- 2- انقل من كل محلول حوالي 1ml وضعه في صحن من البلاطين نظيف مرقم (حضر زوج لكل محلول) ، وبخر حتى الجفاف فوق سخانة كهربائية .
- 3- افسد لكل صحن مقدار (3,0g - 2,5) من مزيج المهر عالي الكربونات.
- 4- انقل المحون البلاطينية إلى فرن كظوم، واصهر بالدرجة  $650-680^{\circ}\text{C}$  لمدة 10 دقائق بدءاً من لحظة الإنمهار.
- 5- اطفئ الفرن وانتظر لمدة ( 5 ) دقائق، ثم اخرج المحون ودعها فوق شبكة اسبستوس لمدة دقيقتين تقريباً .
- 6- انقل الحبات المتشكلة (بعد نزعها عن الصحن وترقيمها) إلى مجفف الرطوبة، ودعها تبرد مدة (20) دقيقة على الأقل.
- 7- شغل جهاز الفلوريمتري، واضبط قراءة المقعر (كما في الطريقة ٦٦-٦٧) ثم ادخل الحبة العيارية  $0.1 \mu\text{gU}$  ضمن حجرة العينة، واضبط الجهاز على القراءة 100 أو على القراءة 60.
- 8- اخرج الحبة العيارية، واستبدلها بحبة الشاهد blank، ثم اضبط الجهاز على القراءة صفر.
- 9- كرر الخطوات السابقتين عدة مرات حتى تصبح قراءة الجهاز بين

تلك القيمتين ثابتة .

10- تابع قراءة الحبات العيارية الأخرى. واعد قراءة الحبة  $0.1 \mu\text{gU}$  بعد كل عدة قراءات، واضبط الجهاز لتصحيح أي انحراف قد يحدث .

11- ارسم الخط البياني بتمثيل قراءات الجهاز على المحور الشاقولي، وكمية اليورانيوم الموجودة في الحبات ( $\mu\text{g}$ ) على المحور الأفقي. يجب أن تلغ نقاط التقاطع على خط مستقيم. صل عبر الخط المستقيم قراءة الشاهد مع قراءة الحبة العيارية ( $0.1 \mu\text{gU}$ ). ثم ارسم خطين  $\pm 5\%$  أعلى وأسفل الخط الرئيسي، واهمل النقاط العيارية التي تلغ خارج هذا المجال. وفي حال وقوع أكثر من نقطتين عياريتين خارج ذلك المجال فيجب إعادة جميع الخطوات السابقة من البداية .

12- مع دقة اجراءات المعايرة، ومع الخبرة فإنه يمكن الاستغناء عن تحضير كل مجموعة العيارات السابقة. ويكفي لرسم المنحني العياري، تحضير الشاهد وتحضير حبة عيارية  $0.1 \mu\text{gU}$  وحبة أخرى بينهما .



## ٧- ملاحظات عامة :

هناك العديد من العوامل المؤثرة على دقة الاجراءات (Precision) والقياسات الطورومترية وبالتالي على صحة نتائجها (accuracy), وحد الكشف لها (Limit detection) وسنحاول فيما يلي التعرض الى هذه العوامل بشكل مفصل وكيفية التغلب عليها .

## ٧أ دقة التحاليل الطورومترية :

ونعني بذلك المطواعة (Reproducibility) اي امكانية الحصول على نتائج متطابقة عند اعادة عملية التحليل للعيننة ذاتها عدة مرات باستخدام نفس الطريقة, وقد تبين بانها تتاثر بعدة عوامل اهمها:  
١- تغيرات البنية البلورية والموامضات السطحية للحبة المتشكلة بعد عملية المهر. بالطبع فان هذا العامل يعتمد بشكل رئيسي على كل من درجة حرارة المهر, زمن المهر, دورة التبريد, والتي يجب المحافظة عليها قدر الامكان. وقد تم شرح ذلك بالتفصيل في فصل سابق (الطقرة 5).

ب- تغيرات الانعكاسية الضوئية لمحون المهر البلاطينية : والتي تتاثر الى حد كبير بنظافة المحون البلاطينية, الامر الذي يدعونا الى اعطاء اهمية خاصة لعملية تنظيفها. وفي الحقيقة فهناك عدة اقتراحات حول اجراءات عملية التنظيف هذه, فمثلا يقترح Palalns بان يتم غلي المحون البلاطينية لمدة 10 دقائق بحمض الليمون 10%. في حين استطاع Michelson ان يحصل على نتائج جيدة لدى تنظيفه المحون المستخدمة للعمل عند سويات منخفضة من اليورانيوم, بمهرها كاملة لمدة 30 دقيقة ضمن مزيج مؤلف من 90% NaF + 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ثم استخدام 2M (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) بغية تخليصها من المزيج السابق, واخيرا غليها لمدة عشرة دقائق بمزيج حمضي مؤلف من HCl:HF بنسبة 2:1. اما Wolker فيلترج بان يتم غلي المحون بحمض الازوت اولا, ثم معالجتها بحمض الكبريت. ويلترج كل من Lynch, Smith على المحون بحمض الكلور (1+1)HCl لمدة ساعة, ثم غسلها بالماء العادي, ومن ثم بالماء المقطر واخيرا تجفيفها. وهذه الطريقة هي المتبعة حاليا في مخبرنا (S.A.E.C), اما في المخبر التابع ل(IAEA) (وكالة دولية),

فيعمل على نزع حبات المهر الملتصقة بالصحن بغليها بالماء أولاً، ثم بحمض الازوت  $HNO_3(1+1)$  لمدة ( 10 ) دقائق، ويتم بعد ذلك غسلها بشكل جيد بالماء المقطر وأخيراً تجفيفها، ويتم من وقت الى آخر (مرة كل شهر) صهر تلك الصحن مع دي كبريتات البوتاسيوم  $K_2S_2O_8$  وذلك ضمن صحن كوارتزي. ويعتبر اجراء التنظيف الاخير هذا هو الاجراء الاكثر فعالية. ويشدد معظم الباحثين على عدم مسك الصحن باصابع اليد بعد عملية التنظيف، وانما فقط باستخدام الملاقط، كما يشددون على تجفيفها ايلئاء حيث وجد بان وضع حبات مزيج المهر فوق الصحن البلاطينية الرطبة يؤدي الى تاثيرات خطيرة على البلاطين.

ج- تلوث الممصات: يقترح بان يتم تنظيفها بالمزيج الكرومي (حمض الكبريت + الكرومات)، وذلك بتحريكها ملامسة له لمدة (2-1) يوم، ثم غسلها جيداً بماء الحنفية ومن ثم بالماء المقطر، وتعتبر العملية الاخيرة ضرورية جداً وجوهرية وذلك بسبب مفعول الاحماد القوي للكروم.

د- تحضير مزائج المهر وتجانسها: وجد انه يلزم للممول على مزيج مهر ( عالي الكربونات )متجانس، خلط المزيج لمدة ( 8 ) ساعات على الاقل، باستخدام خلط شتاشي الحركة. ونقرا لتمتع مزيج المهر هذا بخواص استرطابية ( ماص للرطوبة )، لذا يجب حفظه بشكل دائم في المجفف. كما يجب حفظ الحبات المتشكلة بعد عملية المهر في اوعية التجفيف ايلئاء، حيث وجد بان امتصاص بخار الماء من قبل تلك الحبات يحدث إشعاعاً فورياً باهتاً فمنها، الامر الذي يؤدي الى زيادة فلورة الشاهد (blank).

هـ- عدم شباطية جهاز الفلوريمتري: والمتمثل بشكل رئيسي بنظامه الفوشي، ويتم التغلب على ذلك بإعطاء فترة كاملة للتحمية، ومن ثم معايرته بحبات عيارية معلومة، بغية تمحيح الانحرافات الحاصلة في القراءاة. وتنظيف زالفة العينة ( مكان وضع الحبات اثناء عملية القياس)، ووصله بمنبع تيار ذو تواتر ثابت (مثل وحدة U.P.S) وباستبدال منابع الإشارة (المصابيح) كل ستة اشهر ( في حال العمل المتواصل)، بالانفاة الى ضمن المناعف الفوشي.

يتم التعبير بشكل عام عن دقة التحاليل بالانحراف المعياري

(Standard deviation) الذي يحسب وفق العلاقة التالية :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

حيث N: عدد التحاليل لنفس العينة .

$x_i$ : النتيجة التحليلية للعينة المدروسة (i).

$\bar{x}$ : المتوسط الحسابي لكافة القياسات ( والتي عددها N ) .

تستخدم أيضا  $2s$  و  $3s$  ، للتعبير عن دقة التحاليل الناتجة ، وهي

تعتمد على مستوى الثقة المطلوبة ، حيث ان :

$$1s = 68.3\% , 2s = 95.0\% , 3s = 99.7\%$$

ولدى حساب الانحراف المعياري لعدد كبير من التحاليل، التي اجريت

على حبات المهر المتضمنة محاليل عيارية من اليورانيوم من رتبة

$0.02 \mu\text{gU}$  وحتى  $0.2 \mu\text{gU}$ ، فقد وجد انه يساوي  $4.7\%$  .

وقد اعتبر ان الخطا الاجمالي هذا يعود الى ثلاثة مصادر رئيسية هي:

1- الخطا الناتج عن عملية نقل المحلول الى الحبة (Pipetting) . اي

الخطا الحجمي  $s_v$  : ويمكن الافتراض بانه يساوي الى  $s_v = 1.2\%$  .

(والذي يمثل الخطا في قياس الحجم الماخوذ اثناء تحديد

اليورانيوم) .

2- عدم ثباتية جهاز الفلوريمتري :

ويتم تحديده تجريبياً بالاعتماد على انحرافات الجهاز . انظر

الجدول التالي .

انحراف الجهاز (% لكافة سلم القياس)	$s_G$
75-100	$\pm 1.2\%$
40-50	$\pm 1.0\%$
15-20	$\pm 3.0\%$

فإذا اعتبرنا  $s_G$  تمثل الانحراف الوسطي للجهاز، فيمكننا ان

نفرض بان  $s_G = +1.9\%$  .

3- الخطا الناتج عن تحضير حبات المهر  $s_P$  (درجة حرارة المهر، زمن

المهر، دورة التبريد... الخ).

وهذا العامل لا يمكن قياسه مباشرة، ولكن يمكننا استنتاجه بسهولة بالاعتماد على الأرقام السابقة وذلك باستخدام قانون

النشر لنبيوتن:

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \sigma_v^2 + \sigma_p^2 + \sigma_e^2 \\ \sigma_p^2 &= \sigma^2 - (\sigma_v^2 + \sigma_e^2) \\ \sigma_p^2 &= 4.7^2 - (1.2^2 + 1.9^2) \\ \sigma_p^2 &= 17.26 \\ \sigma_p &= \pm 4.15\%\end{aligned}$$

ونلاحظ من هذه القيمة أن الإسهام الأكبر في الخطا الكلي، ينتج عن عملية تحضير حبات المهر. ومن هذا المنطلق فقد أكدنا بشدة على المحافظة قدر الإمكان على شروط ثابتة لعمليات المهر والتبريد، بغية الحصول على أفضل دقة (Precision) ممكنة للعملية التحليلية.

تجدر الإشارة إلى أن الأرقام الواردة أعلاه هي أرقام نوعية فقط، حيث تم استنتاجها كما ذكرنا باستخدام محاليل اليورانسيوم النقية. وبالتالي فهي لا تشمل على كافة الأخطاء الممكنة (مثل عمليات الوزن، الاستخلاص... الخ). والتي يمكنها أن تدهور الانحراف المعياري إلى حد كبير.

هذا ويتم اختبار دقة التحاليل (تكرارية النتائج التحليلية) بإعادة التحليل لبعض العينات المختارة (والتي تحتوي على تركيز أعلى من 1 ppm)، خلال فترات زمنية مناسبة وبنسبة تتراوح بين 10-20% من المجموع الكلي للعمل التحليلي المنجز. كما يمكن في بعض الحالات إعادة تلك التحاليل بغية تحديد مهارة المحلل في مطابقتها أخطائه الشخصية أو أي قصور متاصل في طريقة العمل المستخدمة.

تعتبر دقة التحاليل موثوقة، فقط عندما يتم الحصول على قيم منسجمة (لدى إعادة التحاليل باستخدام نفس الطريقة)، مع القيم التي يمكن الحصول عليها باستخدام طرق أخرى مختلفة، وعندما تعطي العينات المعيارية المرجعية نتائجاً مقبولة. إذ تلتزم دقة الإجراءات التحليلية (وبخاصة بغية اختبار شباتية جهاز الفلوريمتري)، أن يتم تحليل عينة

عيارية مرجعية واحدة على الأقل مع كل دفعة من العينات المجهولة ، بشرط ان تكون كمية اليورانيوم فيها (في العينة العيارية المختارة) والعة ضمن مجال سلم القياس المستخدم ، وبحيث تكون قراءتها ضمن النصف العلوي من سلم القياس المستخدم .

#### ٢.٧ صحة النتائج التحليلية

يعبر عن صحة (accuracy) القياسات الطوريمترية بالمردود (أي النسبة المئوية للاسترداد) :

$$\% \text{ المردود (النسبة المئوية للاسترداد)} = \frac{\text{القيمة المقاسة}}{\text{القيمة الحقيقية}} \times 100$$

والتي تتأثر بالعوامل التالية :

- 1- المردود غير الكامل لعملية الاستخلاص، ويتعلق بعدة عوامل منها :
  - عملية الخف : التي يجب أن تتم بشكل جيد باستخدام خضاضة كهربائية، تُمكن من اختيار السرعة المناسبة لهذه العملية . واستخدام القمع فصل واسعة بحيث تسمح بتلامس الاطوار مع بعضها بشكل جيد، وعدم استخدام انابيب فيلقة كأوعية للاستخلاص.
  - زمن الخف : يجب ان لا يقل عن دقيقتين.
  - زمن الفصل : يجب اختياره بحيث يسمح بان تتم عملية فصل الاطوار بشكل جيد، لمنع تلوث الطور العفوي بشوارد النترات الناتجة عن الطور المائي، ومنع قطرات الطور المائي من الانتقال مع المص إلى صحن الانمهار.
  - تلوث محاليل الإذابة الملحية المستخدمة باليورانيوم : يمكن التغلب عليها باستخدام مواد ذات نفاوة عالية جدا (مثل G.R أو Analar).
  - وجود شوارد التداخل: مثل  $SO_4^{2-}$  ,  $F^-$  ,  $PO_4^{3-}$  ,  $ClO_4^-$  (تم شرح تأثيرها بشكل مفصل سابقا).
- بشكل عام فإنه يمكن اختبار مردود الاستخلاص، بإضافة اليورانيوم المعياري إلى محلول العينة أي اتباع طريقة المعيار الداخلي أو الإضافات العيارية).

2- تلوث مزيج المهر : الناتج عن وجود آثار لليورانيوم في بعض المواد الأساسية المؤلفة لمزيج المهر، وبخاصة فلوريد الموديوم. ووجود بعض عناصر التخميد، والتي يمكن التغلب عليها باستخدام مواد ذات نقاوة عالية جدا. (Analar أو GR) كما يمكن استخدام تقنية الSpiking.

3- تلوث المحون: يفضل استخدام مجموعة خاصة من المحون البلاتينية لتحضير الحبات العيارية، ومجموعة أخرى للحبات ذات المستوى المنخفض من اليورانيوم، وأخرى شالطة للعينات ذات المستوى المرتفع من اليورانيوم. حيث يمكن أن يتم في كثير من الأحيان، الحصول على نتائج خاطئة عند استخدام مجموعة واحدة من المحون لكافة الاستخدامات السابقة.

4- المحاليل العيارية الخاطئة: والناتجة عن سوء في عمليات التحضير مثل (استخدام مومات أو زجاجات ملوثة)، أو ارتكاب خطأ في عملية الوزن نتيجة استخدام موازين غير معايرة أو استخدام ملعقة وزن ملوثة أو محاليل إذابة ملوثة أو إجراء عمليات التمديد باستخدام أوعية زجاجية غير معايرة بدقة... الخ.

5- عدم تجانس الحبات المتشكلة بعد عملية المهر: والناتج عن عملية تبخير المحاليل بسرعة وبدرجة حرارة مرتفعة. الأمر الذي يؤدي إلى تطاير قسم منها (وبالتالي فقدان لجزء من اليورانيوم الموجود في محلول العينة). ولذلك فإنه يجب أن يتم إجراء عملية التبخير ببطء بدءا من السفانة وهي باردة، كما يمكن أن ينتج ذلك عن وضع المحلول في قسم واحد من صحن الانمهار، في حين يجب أن يتم توزيع المحلول على كافة المساحة المتوفرة في المحن. كذلك يجب أن يتم (عند استخدام مزائج مهر عالية الطورايد) عدم تبخير المحلول في المحن الفارغ وإنما تشريب (impregnate) حبات مزيج المهر بالمحلول أو لا ثم إجراء عملية التبخير. أخيرا يجب التأكد من الانمهار الكامل لمزيج المهر خلال عملية المهر.

6- جهاز الطوريمتري وسوء ادائه: والناتج عن خلل في منبع الإشارة (المصابيح فوق البنفسجية) أو في الكاشف، أو في أنبوب المضاعف الفوتوني، أو عدم معايرته بشكل جيد، أو تلوث حجرة العينة أو زالقة

العينة ، ويفضل للتغلب على هذه العوامل إجراء عملية الميانه الدورية ، (مرة كل ستة اشهر) واعادة معايرته (مرة كل سنة) وفبطه باستخدام عينة عيارية مرجعية ، ذات تركيز معلوم من اليورانيوم ، وتنظيفه بشكل جيد بعد كل عملية استخدام له (راجع فصل الميانه من كتالوك الجهاز) .

7- فعط عملية تصحيح الإخماد : كإستخدام تقنية ال Spiking لقياس العينات الميانه التي تحتوي على نسبة عالية جداً من عناصر الإخماد (  $Q > 60\%$  ) حيث لا تصلح هذه التقنية لهذه الحالة . او استخدام تقنية التمديد لعينات ذات محتوى منخفض من اليورانيوم . ويمكن التغلب على ذلك باختيار الطريقة المناسبة ، او إجراء عملية الاستخلاص مع مراعاة الشروط الضرورية لنجاحها . بشكل عام فإنه يمكن ضبط النتائج التي يتم الحصول عليها عند استخدام تقنية التمديد او طريقة الاستخلاص وذلك باستخدام طريقة المعيار الداخلي او Spiking . كذلك فإن العينات المرجعية الموشوكة (CRM) والعيارات المصنعة محلياً يمكن اعتبارها كقوابط إضافية للمعطيات التحليلية .

#### ٢.٧ الحساسية وحد الكشف:

يتوقف حد الكشف (اصغر كمية من اليورانيوم قابلة للقياس فلوريمترياً) على العوامل التالية :

- 1- جهاز الفلوريمتر: الذي يمتلك قيمة محدودة لحد الكشف، إلا ان هذه القيمة قد تتدهور عند إهمال الجهاز وعدم صيانه او تنظيفه ، بشكل دائم . ولذلك فإننا نؤكد على ضرورة تنظيف الجهاز بشكل جيد وبخاصة زالقة العينة ، وبإجراء صيانة مستمرة له . (راجع كتالوك الجهاز) .
- 2- قيمة الشاهد: (blank) المحضر من مزيج الصهر فقط، وبمعنى آخر قيمة الانعكاسية الفوتوية لمزيج الصهر المستخدم وبخاصة مزيج الصهر عالي الكربونات. والتي يجب الا تتجاوز القيمة ( 13 ) مقارنة مع القراءة 100 للحبة العيارية الحاوية على  $0.1 \mu\text{g U}$  المحضرة باستخدام مزيج الصهر نفسه . وفي حال تجاوز هذه القيمة فيجب الكشف عن

وفيما يتعلق بضبط التحاليل عن طريق المخابر الخارجية، فيجب  
الالتزام بعين الاعتبار الى الطريقة والاجراءات التحليلية المستخدمة  
هناك، وخاصة فيما يتعلق بتحديد اليورانيوم المتحرك (mobile). حيث يجب  
الانتباه الى ان المخابر التي يتم ضبط التحاليل عندها ربما تستخدم  
شروطاً اخرى لعملية الازابة (درجة الحرارة - كمية الحمض... الخ)، والعمل  
مع حجوم مختلفة من حبات العينة (النعومة).  
اخيراً فهناك عدة كلمات يجب قولها فيما يتعلق بثباتية الطلورة  
للحبات المتشكلة بعد عملية الصهر. حيث وفقاً لGetoffl, فإن فلورة  
الحبات المتشكلة باستخدام مزائج صهر عالية الكربونات، تصبح ثابتة بعد  
10-12 ساعة من عملية الصهر. في حين لاحظ centanns, بان فلورة مزائج  
الصهر عالية الطلورايد، تزداد خلال الربع ساعة الاولى بعد عملية  
الصهر. أما Cuttita و Doniets, فيلترحان تبريد الحبات في مجلف  
(ديسكتور) لمدة 20 دقيقة فقط، حيث تصبح الطلورة بعد هذه المدة ثابتة  
لمدة (16) ساعة على الاقل (وربما اكثر) مادامت الحبات محظوظة فمن  
الديسكتور.



مصدر التلوث وإزالتها مع التشديد على استخدام كواشف ذات درجة نقاوة عالية جداً.

3- المحاليل المستخدمة في إذابة العينة: وجدنا سابقاً وجود تأثيراً لتركيب الحمض المستخدم في عملية الإذابة على النتائج الحاملة. وهنا نؤكد أيضاً على استخدام حموض ذات درجة نقاوة عالية وتجنب استخدام حمض الكبريت ما أمكن (العمل الإخمادي الشديد لشوارد الكبريتات)، والتخلص من شوارد الفلورايد F<sup>-</sup> عند إجراء عملية الإذابة التامة للعينة، بالإضافة إلى استخدام الكمية الكافية من HClO<sub>4</sub> لمنع بعض العناصر من تشكيل رواسب غير ذوابة مثل (Cr, Ti, Al, Fe..)، حيث وجد أن الكمية اللازمة من HClO<sub>4</sub> هي 4ml لكل 0.25g من العينة.

4- نعومة حبات العينة: والتي تؤثر بشكل واضح في النتائج التحليلية، إذ كلما كان حجم حبات العينة أصغر كلما كانت النتائج أفضل، ويمكن تفسير ذلك بسهولة بعدم التجانس الذي يمكن أن يحصل عند استخدام عينات ذات حبات خشنة >400 μm، وبخاصة عند استخدام كميات صغيرة من العينة (مثلاً عند اتباع الطريقة المباشرة وتقنية الاستقراء).

5- عامل التمديد: حيث أن التمديد الشديد للعينة قد يؤدي إلى أخطاء عديدة، ناتجة عن عمليات التمديد ذاتها (الخطأ الحجمي)، وإضافة إلى تدهور حد الكشف نتيجة ضعف حساسية الجهاز لكشف كميات صغيرة جداً (أصغر من 0.01g).

بشكل عام فإن الطرق المستخدمة لضبط العمل التحليلي هي:

- مفاعلة التحاليل (duplicate) باستخدام الطريقة ذاتها.
  - استخدام عينات مرجعية عيارية.
  - إجراء عملية التحليل بطرق مختلفة ومقارنة النتائج الحاملة مع بعضها البعض.
  - التحكم بمفعول الاخماد باتباع طريقة المعيار الداخلي أو التمديد أو الاستخلاص.
  - التحليل في المخابر الخارجية Out side Laboratories.
- إن عملية اختبار القياسات لا تتم فقط لضمان ضبط العمل التحليلي، وإنما أيضاً لأعطاء المحلل ثقة في نتائجه.

## References:

- 1- Introduction to the fluorimetric determination of uranium inorganic materials, J.C.Veselsky (IAEA).
- 2- Fluoremetic Determination of Uranium, M.Monscour, Ammon 13-24 March, 1988.
- 3- Fluorimetric Determination of Uranium. P.Pakins. 1988.
- 4- Geochemical Analysis of Uranium. O.Suschny, IAEA, AL,33, October.1975.
- 5- The Effect of Anions in the Fluorimetric Determination of Uranium after Extraction from Calsium Nitrate salting-out solution. P.Pakins and Luis E.Ls may, March, 12,1975.
- 6- Quantitative Inorganic Analysis VOGEL'S.
- 7- Modern Method of Trace Element Analysis. M.PINTA, France S.P.1987.
- 8- Procedures for Fluoremtric Analyisi of Uranium, M.MonscOUR. 1988.
- 9- Direct Determination of Uranium in Phosphate ore by Spectro Fluorimetry, F.B.Ahmad, Maroof, Bangladesh, AEC, 1975-1977.
- 10- Geochemical Exploration of Uranium, Technical Reports Deies, No,284, (IAEA), VIENNA, 1988.
- 11- الجيولوجيا النووية والتخليب عن اليورانيوم (محاضرة من اعداد د. يوسف جبيلي، مدرسة تدمر الصيفية ، آب 1986)
- 12- التحليل الالبي د. عبد العزيز رمضان -1987 - جامعة حلب