بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی

اندازه گیری مقادیر کم اورانیوم در آب با استفاده از روش طیف سنجی عدسی گرمایی دوپرتویی لیزری و مقایسه آن با روش SPE-DLLME-FOLADS

امیر عباسی[۱و۲]، عباس بهجت[۱و۲]، شایسته دادفرنیا[۳]، محمدرضا رشیدیان وزیری[۴]، ناصر پرتوی شبستری[۴]، الهه کاظمی[۳]

[۱] گروه اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، مجتمع علوم پایه، دانشگاه یزد، یزد

[۲] گروه پژوهشی فوتونیک، مرکز تحقیقات مهندسی، دانشگاه یزد، یزد

[۳] گروه شیمی، مجتمع علوم پایه، دانشگاه یزد، یزد

[۴] پژوهشکده لیزر و اپتیک، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران

چکیده – در این مقاله تعیین مقادیر جزیی فلز سنگین اورانیوم در آب با استفاده از دو روش *SPE-DLLME-FOLADS* و طیف سنجی عدسی گرمایی گزارش شده و با یکدیگر مقایسه شده است. در روش اول از ترکیب دو روش استخراج برای جداسازی و تغلیظ اورانیم قبل از اندازه‌گیری با اسپکتروفوتومتری استفاده شده است. در روش دوم، عدسی گرمایی در نمونه با استفاده از یک لیزر *He-Ne* به عنوان باریکه تحریک در نمونه ایجاد شد و سپس توسط یک لیزر *He-Cd* به عنوان باریکه گمانه مورد آشکارسازی قرار گرفت. پس از جمع آوری داده ها توسط نوسان نگار، ملاحظه گردید که حد تشخیص روش طیف سنجی عدسی گرمایی نسبت به روش *SPE-DLLME-FOLADS* بالاتر است.

کلید واژه- اورانیوم، استخراج، تعیین مقادیر جزیی، طیف سنجی عدسی گرمایی.

Measuring the trace level of Uranium in water using the laser dual-beam thermal lens spectrometry and its comparison with the SPE-DLLME-FOLADS method

A. Abbasi[۱،۲], A. Behjat[۱،۲], Sh. Dadfarnia[۳], M.R. Rashidian Vaziri[۴], N. Partovi Shabestari[۴] and E. Kazemi[۳]

[۱] Atomic & molecular group, Faculty of physics, Center of science, YAZD University, Yazd

[۲] Photonic research group, Engineering research center, YAZD University, Yazd

[۳] Department of chemistry, Center of science, YAZD University, Yazd

[۴] Laser and optics research institute, NSTRI, Tehran

Abstract- In this paper trace level uranium determination is reported using both the SPE-DLLME-FOLADS and the thermal lens spectroscopy methods and a comparision is made between them. In the first method, a combination of the extraction method for isolation and Uranium condensation before spectrophotometric measurements is used. in the second method, a He-Ne laser is used for generating the thermal lens inside the sample and this thermal lens is monitored by a He-Cd laser beam as a prob. Analyzing the oscilloscope collected data, revealed that in comparison with the SPE-DLLME-FOLADS method, the detection limit is higher in the Thermal lens spectroscopy method.

Keywords: Uranium, Extraction, Trace analysis, Thermal lens spectroscopy.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-19]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

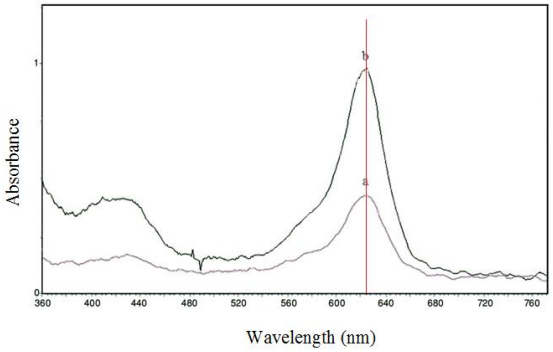
در این مقاله از ترکیب استخراج فاز جامد و میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برای جداسازی و تغلیظ اورانیم قبل از اندازه گیری با اسپکتروفوتومتری فیبر نوری (FOLADS) استفاده شده و پس از بهینه سازی پارامترهای مؤثر در استخراج، کاربرد روش در تغلیظ و اندازه‌گیری اورانیم در نمونه‌های مختلف آب بررسی شده است. علاوه بر این، طیف سنجی عدسی گرمایی روشی نوری با حساسیت بالاست که برای بررسی مقادیر جذب کم نمونه ها، با مطالعه خواص گرمایی مایعات و جامدات به خوبی سیستم های دیگر طیف نگاری به کار رفته است. اثر عدسی گرمایی اولین بار توسط گوردون و همکارانش معرفی شد و رابطه ای برای فاصله کانونی ماده عدسی شده استخراج گردید [۲]. نشان داده شده که اگر کمر باریکه گرمایش داخل نمونه و کمر باریکه گمانه در فاصله ای معین نسبت به نمونه قرار داشته باشند (روش مد غیرمنطبق)، بیشترین حساسیت روش اسپکترومتری عدسی گرمایی به دست می آید [۳]. در این کار با مقایسه نتایج حاصل از دو روش مشاهده شد که روش TLS حساسیت بیشتری را ارائه می دهد.

۲- روش SPE-DLLME-FOLADS

در این روش، دو شیوه استخراج فاز جامد و میکرواستخراج مایع-مایع پخشی را ترکیب کرده و جذب نمونه ها را با اسپکتروفوتومتری فیبر نوری اندازه گرفتیم.

۲-۱- آماده سازی نمونه ها و روش کار

نمونه ها به ترتیب طی مراحل زیر آماده شدند : ساخت محلول ۱۰۰۰ ppm اورانیوم از اورانیل نیترات شش آبه به عنوان محلول مادر، ساخت مالاچیت گرین ۰/۲ ٪ به عنوان عامل استخراج کننده، ساخت محلول سدیم استات $mol.L^{-1}$ ۲، تنظیم PH محلول روی ۹ (مقدار بهینه)، ساخت محلول سدیم بنزوات با غلظت $mol.L^{-1}$ $۹/۸\times۱۰^{-۳}$ به عنوان بافر، ساخت محلول ppm ۵ اورانیوم از محلول مادر، تهیه ستون جاذب با استفاده از ارلن mL ۱۰۰، پمپ خلأ، پشم شیشه، بورت mL ۵۰، اکسید آلومینیوم و آمونیاک $mol.L^{-1}$ ۲، تنظیم PH محلول بین ۶-۵ (مقدار بهینه)، تزریق مخلوطی از µL ۵۰۰ اتانول و µL ۲۰۰ کلروفرم به محلول برای عملیات پخش [۶]، سانتریفیوژ کردن محلول ها به منظور جداسازی اورانیوم و رقیق سازی با اضافه کردن mL ۲ اتانول به محلول نهایی. در نهایت طیف جذبی محلول ها با استفاده از FOLADS به دست آمد و جذب نوری آنها تعیین شد. طیف جذبی محلول ها در شکل (۱) نشان داده شده است.



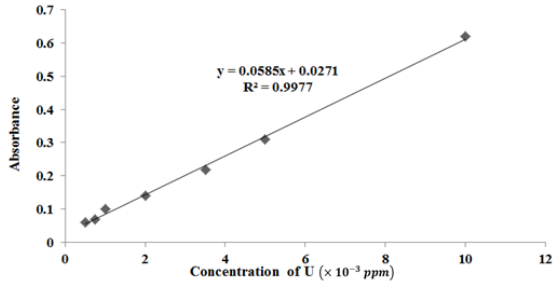
شکل ۱ : طیف جذبی برای a) مالاچیت گرین، b) زوج یون اورانیوم بنزوات با مالاچیت گرین در کلروفرم و اتانول. خط جذب اورانیوم در nm ۶۲۲ قرار دارد.

۲-۲- ابزار مورد استفاده

دستگاه های شاخصی که در این روش مورد استفاده قرار گرفتند عبارتند از : PH متر Metrohm مدل ۶۹۱ با الکترودهای شیشه و کالومل، ترازوی دیجیتال Sartorius مدل AC۲۱۰S با دقت mg ۰/۱، اسپکتروفوتومتر آرایه فوتودیودی Avantes مدل Ava-Spec-۲۰۴۸ همراه با یک لامپ Avalight-DH-S-BAL، میکروفلوسل کوارتز Z و کامپیوترpc .

۲-۳- تحلیل طیفی و منحنی کالیبراسیون

تمام مراحل برای هفت غلظت متفاوت از اورانیوم و چهار محلول عاری از اورانیوم به عنوان معیار انجام گرفت و جذب هر نمونه به دست آمد. منحنی کالیبراسیون حاصل در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲ : نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت اورانیوم در حجم mL ۱۰۰ از نمونه.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-19]

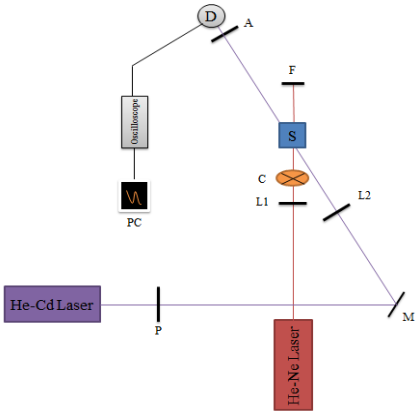
حد تشخیص برای این روش به میزان $۱/۶۵\times۱۰^{-۴}$ ppm محاسبه گردید.

۳- روش TLS

در قسمت دوم از طیف سنجی عدسی گرمایی با ساختار دوپرتویی که حساسیت بیشتری نسبت به ساختار تک پرتویی دارد تحت چیدمان مد غیرمنطبق زاویه دار برای اندازه گیری نمونه های اورانیوم استفاده کردیم.

۳-۱- چیدمان آزمایشگاهی

در شکل (۳) طرح شماتیک چیدمان طیف سنجی عدسی گرمایی دوپرتویی طراحی شده در آزمایشگاه، نشان داده شده است.



شکل ۳ : طرحی از چیدمان اسپکترومتر طراحی شده در آزمایشگاه؛ P : قطبشگر، M : آینه اپتیکی، $L_۱$ و $L_۲$: عدسی های همگرای cm ۸/۵ و ۱۵ cm، C : چاپر مکانیکی، S : سل نمونه، F : صافی نور قرمز، A : روزنه، D : آشکارساز، PC : رایانه.

در این چیدمان باریکه لیزر He-Ne با طول موج ۶۳۲/۸ nm و توان ۱۰ mW در مد TEM.. مدل Melles Griot ساخت آمریکا توسط یک عدسی با فاصله کانونی ۸/۵ cm بر روی نمونه متمرکز شد. این پرتو قبل از رسیدن به نمونه توسط یک چاپر با فرکانس ۱/۵ Hz مدوله می شود. نمونه در یک سلول کوارتز به ابعاد $۰/۹\times۱/۳\times۱/۲$ $cm^۳$ قرار دارد. این پرتو پس از تحریک نمونه و ایجاد عدسی گرمایی توسط یک صافی نوری مسدود می شود. برای تعقیب اثر عدسی شدگی حرارتی از باریکه لیزر He-Cd با طول موج ۴۴۱ nm و توان ۵۰ mW در مد TEM.. مدل Kimmon ساخت ژاپن استفاده شد که توان آن ابتدا به وسیله یک قطبشگر تا زیر ۱۰ mW کاهش یافت و سپس با عبور از یک عدسی با فاصله کانونی ۱۵ cm که در فاصله ۲۰ cm از نمونه قرار دارد با زاویه ای حدود ۱۰ درجه در تقاطع با پرتوی تحریک داخل نمونه تابیده شد. این پرتو با عبور از یک روزنه به قطر ۳ mm به آشکارساز که یک توان سنج حساس است و در فاصله ۱۰۶/۵ cm از نمونه قرار دارد می رسد. سیگنال خروجی از آشکارساز توسط یک آنالیزور از نوع نوسان نگار مدل Protek با نرخ نمونه برداری ۱۵۰ Ms/s رقمی شده و سپس توسط رایانه پردازش گردید.

۳-۲- بررسی نظری

در اسپکتروسکوپی عدسی گرمایی دوپرتویی با آرایش مد غیرمنطبق، شدت پرتو گمانه در صفحه آشکارساز با رابطه زیر بیان می شود [۴]:

$$I(t)=I(0)\left\{1-\frac{\theta}{2}\tan^{-1}\left[\frac{2mv}{\left[(1+2m)^2+v^2\right]\frac{t_c}{2t}+1+2m+v^2}\right]\right\}^2 \quad (۱)$$

که در آن

$$m=\left(\frac{\omega_{pc}}{\omega_{ec}}\right)^2 \quad (۲)$$

پارامتر عدم انطباق مد و $v=\frac{Z_1}{Z_c}$ می‌باشند که هنگامی که $Z_c \prec\prec Z_2$ برقرار است. در این عبارات، t_c مشخصه ثابت زمانی، ω_{pc} و ω_{ec} به ترتیب کمر باریکه گمانه و گرمایش داخل نمونه، Z_1 فاصله کمر باریکه گمانه تا نمونه، Z_2 فاصله نمونه تا آشکارساز D_2 و Z_c فاصله هم کانون پرتوی گمانه است که به صورت $Z_c=\frac{\pi\omega_{0p}^2}{\lambda_p}$ تعریف می‌شود. ω_{0p} شعاع کمر پرتوی گمانه و λ_p طول موج لیزر گمانه است. θ اختلاف فاز تقریبی پرتوی گمانه در $r=0$ و $r=\sqrt{2}\omega_{ec}$ است که از طریق عدسی شدگی حرارتی ایجاد میشود و به صورت زیر تعریف می شود :

$$\theta=-\frac{P_e A_e l_0}{K\lambda_p}\varphi\frac{ds}{dT} \quad (۳)$$

l_0 ضخامت عدسی شدگی حرارتی، P_e توان پرتوی گرمایش، A_e ضریب جذب نوری در طول مسیر باریکه گرمایش، K رسانندگی گرمایی، φ کسری از انرژی جذب شده که به گرما تبدیل شده است و

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-19]

$\frac{ds}{dT}$ ضریب دمایی طول مسیر نوری می باشد. t_c نیز با رابطه زیر مشخص می شود:

$$t_c = \frac{\omega_{ec}^2 c\rho}{4K} \quad K = D\rho c \qquad (4)$$

که در آن c گرمای ویژه و ρ چگالی نمونه و D ضریب پخش حرارتی آن است. سیگنال عدسی گرمایی با رابطه (۱) مطابقت داده می شود تا t_c تعیین شود.

۳-۳- نتایج و بحث

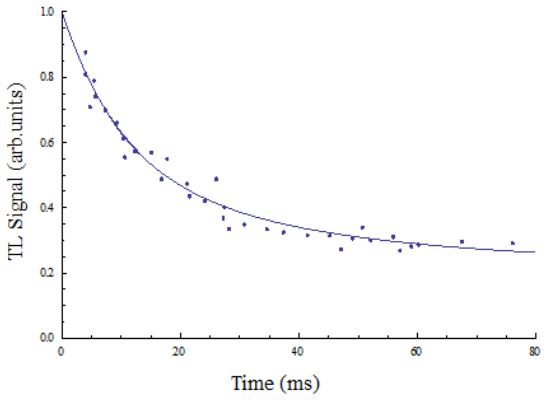
پارامترهای بهینه مورد استفاده در چیدمان عبارتند از :

$\omega_{ec} = (3 \pm 0.5) \times 10^{-2}\,cm, \omega_{pc} = (2 \pm 0.5) \times 10^{-1}\,cm$

$Z_1 = 5cm, Z_2 = 106.5cm, Z_c = (2.08 \pm 0.5)cm$

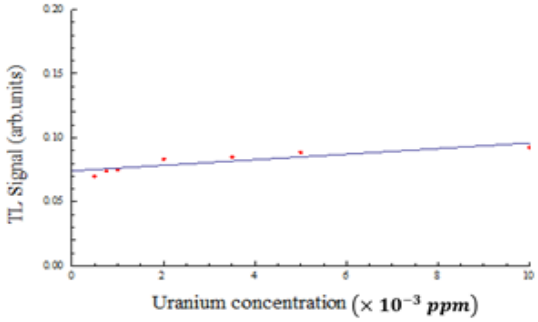
$m \cong 43, \nu = 2.4$

برای اطمینان از تکرار پذیری روش، هر نمونه با غلظت مشخص، ۳ بار اندازه گیری شده و در هر بار بیش از ۱۰ سیگنال عدسی گرمایی ثبت شد. در شکل (۴) تکامل تدریجی سیگنال عدسی گرمایی با زمان برای یک غلظت مشخص از نمونه مورد استفاده نشان داده شده است.



شکل ۴: منحنی تغییرات زمانی سیگنال عدسی گرمایی برای محلول ۱۰۰ mL از ترکیب اورانیوم با مالاچیت گرین. خط پر بهترین تطابق رابطه (۱) با داده های آزمایشگاهی است.

از منحنی شکل (۴) پارامترهای زیر به دست آمد: $\theta = 1.78,\ t_c = 489.7ms$ درنهایت منحنی کالیبراسیون برای نمونه های مورد نظر رسم شد. ملاحظه می گردد که افزایش شدت سیگنال های عدسی شدگی حرارتی با افزایش غلظت نمونه ها رابطه مستقیم دارد. با توجه به نمودار شکل (۵)، خط $y = 0.00217414x + 0.0741969$ بهترین تطابق را با داده های تجربی دارد و حد تشخیص که از رابطه $C_{D.L} = 3S_{bl}/m$ (که در آن S_{bl} انحراف استاندارد محلول معیار و m شیب منحنی کالیبراسیون است) به دست می آید، در این روش به میزان $۰/۱۱۴\times۱۰^{-۴}$ ppm محاسبه گردید.



شکل ۵ : نمودار کالیبراسیون عدسی گرمایی برای هفت غلظت ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۲، ۳/۵، ۵ و ۱۰ میکروگرم بر لیتر از ترکیب اورانیوم با مالاچیت گرین.

۴- نتیجه گیری

ملاحظه شد که حد تشخیص در روش اسپکتروسکوپی لیزری عدسی گرمایی حدود ۱۵ برابر نسبت به روش SPE-DLLME-FOLADS افزایش یافته است و بنابراین این روش می تواند روش دقیق تری برای اندازه گیری مقادیر کم عناصر باشد. علت این امر را می توان در خواص منحصربه فرد باریکه های لیزری، نظیر همدوسی زمانی و مکانی بسیار بالا و شدت های نوری قابل تأمل جستجو نمود. این خواص منحصر به فرد امکان شکل گیری عدسی گرمایی را حتی در نمونه های با مقدار بسیار کم ماده فراهم می آورد. علاوه بر این میزان همدوسی بالا، امکان آشکار سازی تغییرات جزئی مسیر باریکه توسط عدسی ضعیف شکل گرفته را مهیا می سازد. نتایج این کار نشان دهنده آن است که می توان از روش TLS به عنوان روشی با حساسیت بالا برای اندازه گیری و آشکارسازی مقادیر ناچیز از مواد گوناگون در نمونه های مایع یا جامد بهره جست.

مراجع

[۱] شیرعلیان اصفهانی، گلناز، *مروری بر خصوصیات اورانیوم و روش های جداسازی و اندازه گیری آن*، دانشگاه یزد، ۱۳۹۱.

[۲] Godon, J. P, Leite, R. C. C, Moore, R. S, porto, S. P. S and Whinnery. J. R, *"Long transient effects in lasers with inserted liquid samples"*, Appl. Phys. ۳۶ , ۳ (۱۹۶۵).

[۳] R.D. Snook, R.D. Lowe, Analyst, ۱۲۰, ۲۰۵۱(۱۹۹۵).

[٤] Hu C., Whinnery J.R, *"New thermooptical measurement method and a comparison with others methods"*, Appl. Opt., ۱۲, ۷۲ (۱۹۷۳).

[٥] S. Doiron, and A. Hache, Applied Optics, Vol. ٤٣, No. ٢١, ٤٣٥٠(٢٠٠٤).

Sh. Dadfarnia, A.M. Haji Shabani, F. Shakerian and G. Shiralian Esfahani, *"Combination of solid phase extraction and dispersive liquid–liquid microextraction for separation/preconcentration of ultra trace amounts of uranium prior to its fiber optic-linear array spectrophotometry determination"*, Elsevier. (۲۰۱۳)

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-19]